

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-286645
 (43)Date of publication of application : 04.11.1997

(51)Int.CI. C04B 24/26
 // C04B103:40

(21)Application number : 09-039239 (71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD
 (22)Date of filing : 24.02.1997 (72)Inventor : HIRATA TAKESHI
 YUASA TSUTOMU
 UNO TORU
 NAGARE KOICHIRO
 TAWARA HIDEYUKI

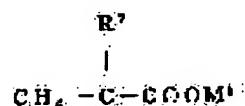
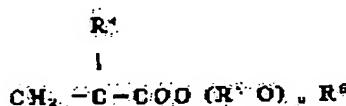
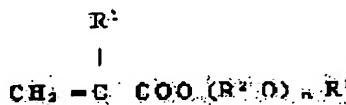
(30)Priority
 Priority number : 08 34951 Priority date : 22.02.1996 Priority country : JP

(54) CEMENT ADMIXTURE AND CEMENT COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve slump retentivity by incorporating two kinds of specified polyethylene glycol (meth)acrylates and a carboxylic acid polymer (salt).

SOLUTION: Five to 90wt.% polyethylene glycol (meth) acrylate represented by formula I (where R1 is H or methyl, R2O is oxymethylene, R3 is H or 1-22C alkyl and (m) is 1-97 as the average mol number of added R2O) and 5-90wt.% polyethylene glycol (meth)acrylate represented by formula II (where R4 is R1, R5O is R2O, R6 is R3, (n) is 4-10 as the average mol number of added R5O, n≠m and n-m≥3) are blended with a copolymer of 5-90wt.% carboxylic acid monomer represented by formula III (where R7 is R1 and M1 is H, a monovalent metallic atom, a divalent metallic atom, ammonium or an org. amine) with 0-50wt.% monomer copolymerizable with the carboxylic acid monomer or a copolymer salt obtd. by neutralizing the copolymer with an alkaline material so that the total amt. is regulated to 100wt.%.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.07.2000
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-286645

(43)公開日 平成9年(1997)11月4日

(51)Int.Cl.
C 04 B 24/26
// C 04 B 103:40

識別記号

府内整理番号

F I

C 04 B 24/26

技術表示箇所

F

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全13頁)

(21)出願番号 特願平9-39239
(22)出願日 平成9年(1997)2月24日
(31)優先権主張番号 特願平8-34951
(32)優先日 平8(1996)2月22日
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000004528
株式会社日本触媒
大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(72)発明者 枚田 健
神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式
会社日本触媒内
(72)発明者 湯浅 滉
神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式
会社日本触媒内
(72)発明者 宇野 亨
神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式
会社日本触媒内
(74)代理人 弁理士 八田 幹雄 (外1名)
最終頁に続く

(54)【発明の名称】セメント混和剤およびセメント組成物

(57)【要約】

【課題】高い減水率およびスランプ保持性に優れたセメント混和剤ならびに該セメント混和剤を配合したセメント組成物を提供する。

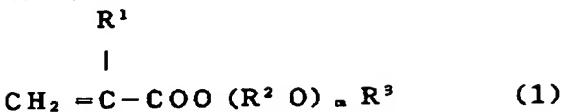
【解決手段】(I)短鎖ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(a)、長鎖ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(b)、カルボン酸系单量体(c)およびこれらの单量体と共に重合し得る单量体(d)との共重合体またはその塩、(II)前記(a)、(c)および(d)の共重合体またはその塩と、前記(b)、(c)および(d)の共重合体またはその塩との混合物、または(III)前記(a)、(c)および(d)の共重合体またはその塩と公知のセメント分散剤との混合物を主成分とするセメント混和剤、および該セメント混和剤、セメントおよび水を少なくとも含有してスランプ保持性に優れたセメント組成物。

1

【特許請求の範囲】

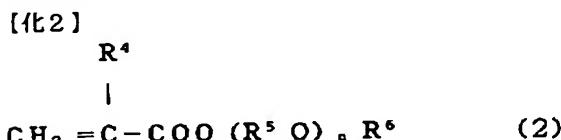
【請求項1】 一般式(1)

【化1】



(ただし、式中、R₁ は水素原子またはメチル基、R₂ O はオキシエチレン基を表わし、R₃ は水素原子または炭素原子数1～22のアルキル基であり、またmはオキシエチレン基の平均付加モル数であり、1～97の整数を表わす。) で示される第1のポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(a) 5～65重量%、

一般式(2)



(ただし、式中、R₄ は水素原子またはメチル基、R₅ O はオキシエチレン基を表わし、R₆ は水素原子または炭素原子数1～22のアルキル基であり、またnはオキシエチレン基の平均付加モル数であり、4～100の整数を表わし、n ≠ mかつn - m ≥ 3である。) で示される第2のポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(b) 5～90重量%、

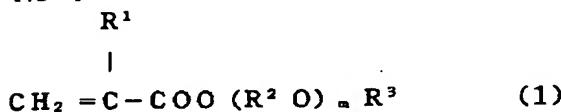
一般式(3)



(ただし、式中、R₇ は水素原子またはメチル基、M₁ は水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。) で示されるカルボン酸系单量体(c) 5～90重量%、およびこれらの单量体と共に重合可能な他の单量体(d) 0～50重量% (ただし、(a)、(b)、(c) および(d) の合計は100重量%である。) の比率で導かれた第1の共重合体(A) および/または該共重合体(A) をさらにアルカリ性物質で中和して得られた第1の共重合体塩(B) を主成分とするスランプ保持性に優れたセメント混和剤。

【請求項2】 一般式(1)

【化4】



(ただし、式中、R₁ は水素原子またはメチル基、R₂ O はオキシエチレン基を表わし、R₃ は水素原子または炭素原子数1～22のアルキル基であり、またmはオキシエチレン基の平均付加モル数であり、1～97の整数を表わす。) で示される第1のポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(a) 5～65重量%、

2

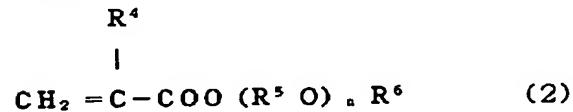
O はオキシエチレン基を表わし、R₃ は水素原子または炭素原子数1～22のアルキル基であり、またmはオキシエチレン基の平均付加モル数であり、1～97の整数を表わす。) で示される第1のポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(a) 5～65重量%、

一般式(3)



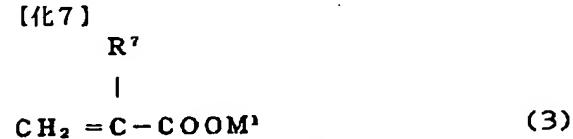
(ただし、式中、R₇ は水素原子またはメチル基、M₁ は水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。) で示されるカルボン酸系单量体(c) 35～95重量%、およびこれらの单量体と共に重合可能な他の单量体(d) 0～50重量% (ただし、(a)、(c) および(d) の合計は100重量%である。) の比率で導かれた第2の共重合体(A₁) および/または該共重合体(A₁) をさらにアルカリ性物質で中和して得られた第2の共重合体塩(B₁) 、および一般式(2)

【化6】



(ただし、式中、R₄ は水素原子またはメチル基、R₅ O はオキシエチレン基を表わし、R₆ は水素原子または炭素原子数1～22のアルキル基であり、またnはオキシエチレン基の平均付加モル数であり、4～100の整数を表わし、n ≠ mかつn - m ≥ 3である。) で示される第2のポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(b) 65～95重量%、

一般式(3)



(ただし、式中、R₇ は水素原子またはメチル基、M₁ は水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。) で示されるカルボン酸系单量体(c) 5～35重量%、およびこれらの单量体と共に重合可能な他の单量体(d) 0～50重量% (ただし、(b)、(c) および(d) の合計は100重量%である。) の比率で導かれた第3の共重合体(A₂) および/または該共重合体(A₂) をさらにアルカリ性物質で中和して得られた第3の共重合体塩(B₂) の混合物を主成分とするスランプ保持性に優れたセメント混和剤。

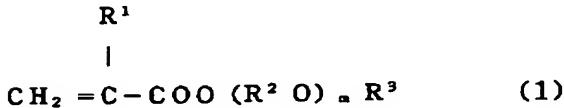
50

3

【請求項3】 該共重合体(塩)(A1および/またはB1)と該共重合体(塩)(A2および/またはB2)の重量比が1:99~99:1である請求項2に記載のセメント混和剤。

【請求項4】 一般式(1)

【化8】



(ただし、式中、R¹は水素原子またはメチル基、R²Oはオキシエチレン基を表わし、R³は水素原子または炭素原子数1~22のアルキル基であり、またnはオキシエチレン基の平均付加モル数であり、1~97の整数を表わす。)で示される第1のポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(a)5~65重量%、

一般式(3)



(ただし、式中、R⁷は水素原子またはメチル基、M¹は水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。)で示されるカルボン酸系単量体(c)35~95重量%、およびこれらの単量体と共に重合可能な他の単量体(d)(ただし、(a)、(c)および(d)の合計は100重量%である。)の比率で導かれた第2の共重合体(A1)および/または該共重合体(A1)をさらにアルカリ性物質で中和して得られた第2の共重合体塩(B1)

、およびナフタレン系セメント分散剤、アミノスルホン酸系セメント分散剤、ポリカルボン酸系セメント分散剤およびリグニン系セメント分散剤よりなる群から選ばれた少なくとも1種のセメント分散剤を主成分とするスランプ保持性に優れたセメント混和剤。

【請求項5】 該共重合体(塩)(A1および/またはB1)と該セメント分散剤との重量比が1:99~99:1である請求項4に記載のセメント混和剤。

【請求項6】 請求項1~5のいずれか一項に記載のセメント混和剤、セメントおよび水を少なくとも含有してなるセメント組成物。

【請求項7】 該セメント混和剤がセメントに対して0.01~1.0重量%、かつ水/セメントの重量比が0.15~0.7である請求項6に記載のセメント組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セメント混和剤およびセメント組成物に関する。さらに詳しくは、セメン

4

トペースト、モルタル、コンクリートといつたわゆるセメント配合物において、その流動性が経時的に低下することを防止するスランプ保持型セメント混和剤および該セメント混和剤を含有してなるセメント組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】1981年にコンクリート構造物の早期劣化が社会問題化して以来、コンクリート中の単位水量を減らしてその施工性と耐久性を向上させることができた。しかし、セメント配合物の品質、性能に多大なる影響を与えるセメント分散剤に対する技術革新が盛んに行われている。

【0003】従来の手法としては、AE剤もしくはAE減水剤を添加した流動性(以下「スランプ」という。)の低い生コンクリートをプラントで製造し、生コン車にて打設現場まで運搬した後、これに流動化剤を添加して流動化させ、スランプを所定の値まで高める流動化工法がとられていた。しかしながら、この工法には、生コン車で流動化剤をコンクリートに添加して攪拌混合する際に発生する騒音および排気ガスの環境問題、得られた流動化コンクリートの品質の責任の所在、流動化コンクリートのスランプの著しい経時低下、等の諸問題があった。

【0004】そこで、生コンプラントで添加できるいわゆる高性能AE減水剤の開発が各混和剤メーカーで精力的に行なわれ、現在、ナフタレン系、アミノスルホン酸系およびポリカルボン酸系等が市販されている。この中で、ポリカルボン酸系高性能AE減水剤は、最も高い減水率を得ることができるという優れた特徴を有するが、得られた生コンクリートを夏場に遠隔地へ搬送する等の過酷な使用条件下においては、他の高性能AE減水剤と同じく、スランプロスを十分に抑えきれない場合があるといった課題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、スランプ保持性に優れたセメント混和剤および該セメント混和剤を配合してなるセメント組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記(1)~(7)により達成される。

【0007】(1) 一般式(1)

【0008】

【化10】

R¹
|
CH₂ = C - COO (R² O)_n R³

【0009】(ただし、式中、R¹は水素原子またはメチル基、R²Oはオキシエチレン基を表わし、R³は

5

は水素原子または炭素原子数1～2のアルキル基であり、またmはオキシエチレン基の平均付加モル数であり、1～97の整数を表わす。)で示される第1のポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(a)5～90重量%、一般式(2)

[0010]

[化11]

 R^4

|



[0011] (ただし、式中、 R^4 は水素原子またはメチル基、 $R^5 O$ はオキシエチレン基を表わし、 R^6 は水素原子または炭素原子数1～2のアルキル基であり、またnはオキシエチレン基の平均付加モル数であり、4～100の整数を表わし、 $n \neq m$ かつ $n - m \geq 3$ である。)で示される第2のポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(b)5～90重量%、一般式(3)

[0012]

[化12]

 R^7

|



[0013] (ただし、式中、 R^7 は水素原子またはメチル基、 M^1 は水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。)で示されるカルボン酸系单量体(c)5～90重量%、およびこれらの单量体と共に重合可能な他の单量体(d)0～50重量% (ただし、(a)、(b)、(c) および (d) の合計は100重量%である。)の比率で導かれた第1の共重合体(A) および/または該共重合体(A)をさらにアルカリ性物質で中和して得られた第1の共重合体塩(B)を主成分とするスランプ保持性に優れたセメント混和剤。

[0014] (2) 一般式(1)

[0015]

[化13]

 R^1

|



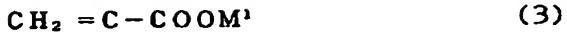
[0016] (ただし、式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 $R^2 O$ はオキシエチレン基を表わし、 R^3 は水素原子または炭素原子数1～2のアルキル基であり、またmはオキシエチレン基の平均付加モル数であり、1～97の整数を表わす。)で示される第1のポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(a)5～65重量%、一般式(3)

[0017]

[化14]

 R^7

|



[0018] (ただし、式中、 R^7 は水素原子またはメチル基、 M^1 は水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。)で示されるカルボン酸系单量体(c)35～95重量%、およびこれらの单量体と共に重合可能な他の单量体(d)0～50重量% (ただし、(a)、(c) および (d) の合計は100重量%である。)の比率で導かれた第2の共重合体(A1) および/または該共重合体(A1)をさらにアルカリ性物質で中和して得られた第2の共重合体塩(B1)、および一般式(2)

[0019]

[化15]

 R^4

|



[0020] (ただし、式中、 R^4 は水素原子またはメチル基、 $R^5 O$ はオキシエチレン基を表わし、 R^6 は水素原子または炭素原子数1～2のアルキル基であり、またnはオキシエチレン基の平均付加モル数であり、4～100の整数を表わし、 $n \neq m$ かつ $n - m \geq 3$ である。)で示される第2のポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(b)65～95重量%、一般式(3)

[0021]

[化16]

 R^7

|



[0022] (ただし、式中、 R^7 は水素原子またはメチル基、 M^1 は水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。)で示されるカルボン酸系单量体(c)5～35重量%、およびこれらの单量体と共に重合可能な他の单量体(d)0～50重量% (ただし、(b)、(c) および (d) の合計は100重量%である。)の比率で導かれた第3の共重合体(A2) および/または該共重合体(A2)をさらにアルカリ性物質で中和して得られた第3の共重合体塩(B2)の混合物を主成分とするスランプ保持性に優れたセメント混和剤。

[0023] (3) 該共重合体(塩)(A1) および/またはB1)と該共重合体(塩)(A2) および/またはB2)の重量比が1：99～99：1である前

7

記(2)に記載のセメント混和剤。

【0024】(4) 一般式(1)

【0025】

【化17】

 R^1

|

【0026】(ただし、式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 O はオキシエチレン基を表わし、 R^3 は水素原子または炭素原子数1～22のアルキル基であり、また m はオキシエチレン基の平均付加モル数であり、1～97の整数を表わす。)で示される第1のポリエチレンギリコール(メタ)アクリレート(a)5～65重量%、一般式(3)

【0027】

【化18】

 R^7

|

【0028】(ただし、式中、 R^7 は水素原子またはメチル基、 M^1 は水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。)で示されるカルボン酸系单量体(c)35～95重量%、およびこれらの单量体と共重合可能なその他の单量体(d)(ただし、(a)、(c)および(d)の合計は100重量%である。)の比率で導かれた第2の共重合体(A1)および/または該共重合体(A1)をさらにアルカリ性物質で中和して得られた第2の共重合体塩(B1)、およびナフタレン系セメント分散剤、アミノスルホン酸系セメント分散剤、ポリカルボン酸系セメント分散剤およびリグニン系セメント分散剤よりなる群から選ばれた少なくとも1種のセメント分散剤を主成分とするスランプ保持性に優れたセメント混和剤。

【0029】(5) 該共重合体(塩)(A1 および/またはB1)と該セメント分散剤との重量比が1：99～99：1である前記(4)に記載のセメント混和剤。

【0030】(6) 前記(1)～(5)のいずれか1つに記載のセメント混和剤、セメントおよび水を少なくとも含有してなるセメント組成物。

【0031】(7) 該セメント混和剤がセメントに対して0.01～1.0重量%、かつ水/セメントの重量比が0.15～0.7である前記(6)に記載のセメント組成物。

【0032】

【発明の実施の形態】まず、本発明による第1のセメント混和剤は、後述する第1の共重合体(A)および/または該第1の共重合体(A)を更にアルカリ性物質で中

8

和して得られた第1の共重合体塩(B)を主成分とするものである。

【0033】該第1の共重合体(A)は、一般式(1)で示される第1のポリエチレンギリコール(メタ)アクリレート(a)5～90重量%、好ましくは5～70重量%、さらに好ましくは10～65重量%、一般式

(2)で示される第2のポリエチレンギリコール(メタ)アクリレート(b)5～90重量%、好ましくは10～90重量%、さらに好ましくは20～70重量%、一般式(3)で示されるカルボン酸系单量体(c)5～90重量%、好ましくは5～40重量%、さらに好ましくは8～30重量%、およびこれらの单量体と共重合可能なその他の单量体(d)0～50重量%、好ましくは0～30重量%(ただし、(a)、(b)、(c)および(d)の合計は100重量%である。)の比率で導かれるものである。また、該第1の共重合体塩(B)は、該第1の共重合体(A)を更にアルカリ性物質で中和することにより得られる。

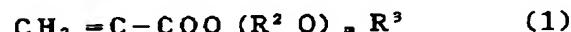
【0034】一般式(1)

【0035】

【化19】

 R^1

|

【0036】同一般式(1)において、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 O はオキシエチレン基を表わし、 R^3 は水素原子または炭素原子数1～22、好ましくは1～15のアルキル基であり、また m はオキシエチレン基の平均付加モル数であり、1～97、好ましくは1～10の整数を表わす。

【0037】一般式(2)

【0038】

【化20】

 R^4

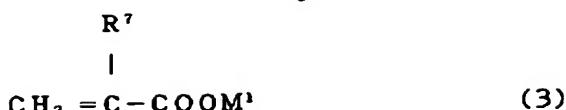
|

【0039】同一般式(2)において、 R^4 は水素原子またはメチル基、 R^5 O はオキシエチレン基を表わし、 R^6 は水素原子または炭素原子数1～22、好ましくは1～15のアルキル基であり、また n はオキシエチレン基の平均付加モル数であり、4～100、好ましくは11～100の整数を表わし、 $n \neq m$ かつ $n - m \geq 3$ 、好ましくは $n - m \geq 5$ である。

【0040】一般式(3)

【0041】

【化21】



【0042】同一般式(3)において、R⁷は水素原子またはメチル基、M'は水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。

【0043】本発明による第2のセメント混和剤は、後述する第2の共重合体(A1')および/または該第2の共重合体(A1')を更にアルカリ性物質で中和して得られた第2の共重合体塩(B1')と、後述する第3の共重合体(A2')および/または該第3の共重合体(A2')を更にアルカリ性物質で中和して得られた第3の共重合体塩(B2')との混合物を主成分とするものである。

【0044】該第2の共重合体(A1')は、一般式(1)で示される第1のポリエチレンギリコール(メタ)アクリレート(a)5~65重量%、好ましくは5~60重量%、一般式(3)で示されるカルボン酸系单量体(c)35~95重量%、好ましくは40~95重量%およびこれらの单量体と共に重合可能な他の单量体(d)0~50重量%、好ましくは0~30重量%(ただし、(a)、(c)および(d)の合計は100重量%である。)の比率で導かれるものである。また、該第2の共重合体塩(B1')は、該第2の共重合体(A1')をさらにアルカリ性物質で中和することにより得られる。

【0045】該第3の共重合体(A2')は、一般式(2)で示される第2のポリエチレンギリコール(メタ)アクリレート(b)65~95重量%、好ましくは70~95重量%、一般式(3)で示されるカルボン酸系单量体(c)5~35重量%、好ましくは5~30重量%およびこれらの单量体と共に重合可能な他の单量体(d)0~50重量%、好ましくは0~30重量%(ただし、(b)、(c)および(d)の合計は100重量%である。)の比率で導かれるものである。また、該第3の共重合体塩(B2')は、該第3の共重合体(A2')をさらにアルカリ性物質で中和することにより得られる。

【0046】該第2の共重合体(A1')および/または共重合体塩(B1')と該第3の共重合体(A2')および/または共重合体塩(B2')との重量比は1:99~99:1、好ましくは3:97~97:3である。

【0047】本発明による第3のセメント混和剤は、前記第2の共重合体(A1')および/または該共重合体(A1')をさらにアルカリ性物質で中和して得られた第2の共重合体塩(B1')と、ナフタレン系セメント分散剤、アミノスルホン酸系セメント分散剤、ポリカル

ポン酸系セメント分散剤よりなる群から選ばれた少なくとも1種のセメント分散剤とを主成分とするものである。

【0048】該第2の共重合体(A1')および/または共重合体塩(B1')と、該セメント分散剤との重量比は1:99~99:1、好ましくは3:97~97:3である。

【0049】本発明で用いられる一般式(1)で表わされるポリエチレンギリコール(メタ)アクリレート

10 (a)および(b)としては、短鎖ポリエチレンギリコール(メタ)アクリレートと、長鎖ポリエチレンギリコール(メタ)アクリレートがある。

【0050】短鎖ポリエチレンギリコール(メタ)アクリレートとしては、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレンギリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシ(ポリ)エチレンギリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシ(ポリ)エチレンギリコールモノ(メタ)アクリレート等の(ポリ)オキシエチレンギリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル類等20がある。ポリエチレンギリコール(メタ)アクリレート(a)は、その側鎖の短鎖ポリエチレンギリコールに疎水性を有することが重要である。したがって、ポリエチレンギリコール(メタ)アクリレート(a)としては、平均付加モル数mが1~97、好ましくは1~10の(アルコキシ)(ポリ)エチレンギリコール(メタ)アクリレートが好ましい。

【0051】本発明で用いられる長鎖ポリエチレンギリコール系单量体(b)は前記一般式で示されるものであり、例えば、ポリエチレンギリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレンギリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレンギリコールモノ(メタ)アクリレートなどのポリオキシエチレンギリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル類等がある。高い減水性を得るために、ポリエチレンギリコール(メタ)アクリレート(b)の平均付加モル数4~100のポリエチレンギリコール鎖による立体反発と親水性でセメント粒子を分散させることが重要である。(アルコキシ)ポリエチレンギリコール(メタ)アクリレート

(b)のエチレンギリコール鎖の平均付加モル数nは4~100、好ましくは11~100である。

【0052】カルボン酸系单量体(c)は、前記一般式(3)で示されるものである。单量体(c)の例としては、アクリル酸、メタクリル酸ならびにこれらの酸の一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩および有機アミン塩を挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0053】单量体(d)は、单量体(a)、(b)および(c)と共に重合可能な单量体である。单量体(d)の例としては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等のジカルボン酸類とHO(R

11

$8 \text{ O})_p \text{ R}_9$ (ただし、 $\text{R}_8 \text{ O}$ は炭素原子数2～4のオキシエチレン基の1種または2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していくもランダム状に付加していくてもよく、 p はオキシエチレン基の平均付加モル数であり1から100の整数を表わし、 R_9 は水素または炭素原子数1～22のアルキル基を表わす。)で表わされるアルコールとのモノエステルあるいはジエステル類；(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアルキルアミド等の不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、スルホエチル(メタ)アクリレート、2-メチルプロパンスルホン酸(メタ)アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類およびそれらの一価金属塩、二価金属塩、アルミニウム塩、有機アミン塩類；スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル類；炭素原子数1～18の脂肪族アルコールあるいはベンジルアルコール等のフェニル基含有アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル類；等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0054】第1の共重合体(A)は、単量体(a)、(b)、(c)および要すれば単量体(d)を前記特定比率で用いて導かれたものである。すなわち、単量体(a)、(b)、(c)の配合割合は、単量体(a)が5～90重量%、単量体(b)が5～90重量%、単量体(c)が5～90重量%の範囲であり、好ましくは単量体(a)が5～70重量%、単量体(b)が10～90重量%、単量体(c)が5～40重量%の範囲であり、さらに好ましくは単量体(a)が10～65重量%、単量体(b)が20～70重量%、単量体(c)が8～30重量%の範囲であり、これらの単量体と共に重合可能な単量体(d)の配合割合は、50重量%以下、好ましくは30重量%以下である。この比率の範囲を外れると目的とする優れた性能のセメント分散剤は得られない。

【0055】共重合体(A)を得るには、重合開始剤を用いて前記単量体成分を共重合させれば良い。共重合は、溶媒中での重合や塊状重合等の方法により行なうことができる。

【0056】溶媒中での重合は回分式でも連続式でも行なうことができ、その際使用される溶媒としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン等の芳香族あるいは脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル化合物；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物；等が挙げられる。原料単量体および得られる共重合体(A)の溶解性ならびに該共重合体(A)の使用時の便からは、水および炭素原子数1～4の低級アルコールよりも群から選ばれた少なくとも1種を用いることが好まし

10

い。その場合、炭素原子数1～4の低級アルコールの中でもメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が特に有効である。

【0057】水媒体中で重合を行なう時は、重合開始剤としてアンモニウムまたはアルカリ金属の過硫酸塩あるいは過酸化水素等の水溶性の重合開始剤が使用される。この際、亜硫酸水素ナトリウム、モール塩等の促進剤を併用することもできる。また、低級アルコール、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、エステル化合物あるいはケトン化合物を溶媒とする重合には、ベンゾイルバーオキシドやラウロイルバーオキシド等のバーオキシド；クメンハイドロバーオキシド等のハイドロバーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等の芳香族アゾ化合物等が重合開始剤として用いられる。この際アミン化合物等の促進剤を併用することもできる。さらに、水-低級アルコール混合溶剤を用いる場合には、上記の種々の重合開始剤あるいは重合開始剤と促進剤との組み合わせの中から適宜選択して用いることができる。重合温度は、用いる溶媒や重合開始剤により適宜定められるが、通常0～120℃の範囲内で行なわれる。

【0058】塊状重合は、重合開始剤としてベンゾイルバーオキシドやラウロイルバーオキシド等のバーオキシド；クメンハイドロバーオキシド等のハイドロバーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等の脂肪族アゾ化合物等を用い、50～200℃の温度範囲内で行なわれる。

【0059】また、得られる共重合体(A)の分子量調節のために、チオール系連鎖移動剤を併用することもできる。この際に用いられるチオール系連鎖移動剤は、一般式HS-R10-Eg (ただし、式中R10は炭素原子数1～2のアルキル基を表わし、Eは-OH、-COOM2、-COOR11または-SO3M2基を表わし、M2は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表わし、R11は炭素原子数1～10のアルキル基を表わし、gは1～2の整数を表わす。)で表わされ、例えば、メルカブトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、2-メルカブトプロピオン酸、3-メルカブトプロピオン酸、チオリンゴ酸、チオグリコール酸オクチル、3-メルカブトプロピオン酸オクチル等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0060】このようにして得られた共重合体(A)は、そのままでもセメント分散剤の主成分として用いられるが、必要に応じて、さらにアルカリ性物質で中和して得られる共重合体塩(B)をセメント分散剤の主成分として用いても良い。このようなアルカリ性物質としては、一価金属および二価金属の水酸化物、塩化物および炭素塩等の無機物；アンモニア；有機アミン等が好ましいものとして挙げられる。

【0061】第2の共重合体(A1)は、単量体

50

13

(a)、(c) および要すれば単量体 (d) を前記特定比率で用いて導かれたものである。すなわち、単量体 (a)、(c) の配合割合は、単量体 (a) が 5~6 5 重量%、単量体 (c) が 35~95 重量% の範囲であり、好ましくは単量体 (a) が 5~60 重量%、単量体 (c) が 40~95 重量% の範囲であり、これらの単量体と共に重合可能な単量体 (d) の配合割合は、50 重量% 以下、好ましくは 30 重量% 以下である。この比率の範囲を外れると目的とする優れた性能のセメント分散剤は得られない。

【0062】第3の共重合体 (A2) は、単量体 (b)、(c) および要すれば単量体 (d) を前記特定比率で用いて導かれたものである。すなわち、単量体 (b)、(c) の配合割合は、単量体 (b) が 65~9 5 重量%、単量体 (c) が 5~35 重量% の範囲であり、好ましくは単量体 (b) が 70~95 重量%、単量体 (c) が 5~30 重量% の範囲であり、これらの単量体と共に重合可能な単量体 (d) の配合割合は、50 重量% 以下、好ましくは 30 重量% 以下である。この比率の範囲を外れると目的とする優れた性能のセメント分散剤は得られない。

【0063】上記第2 および第3 の共重合体 (A1) および (A2) および第2 および第3 の共重合体塩 (B1) および (B2) も、第1 の共重合体 (A) および第1 の共重合体塩 (B) と同様の方法で調整される。

【0064】また、本発明のセメント混和剤として用いられる共重合体 (A)、(A1)、(A2) および/または共重合体塩 (B)、(B1)、(B2) の重量平均分子量としては、500~500,000、特に 5,000~300,000 の範囲とすることが好ましい。重量平均分子量が 500 未満では、セメント分散剤の減水性能が低下するために好ましくない。一方、500,000 を越える分子量では、セメント分散剤の減水性能、スランプロス防止能が低下するために好ましくない。

【0065】第1の共重合体 (A) および/または共重合体塩 (B) は、これらそれぞれの単独または混合物をそのままセメント分散剤として使用することができる。また、該共重合体 (A) および/または共重合体塩 (B) を主成分とし他の公知のセメント混和剤と組み合わせて使用する際、このような公知のセメント混和剤としては、例えば従来のセメント分散剤、空気連行剤、セメント湿润剤、膨張材、防水剤、遮延剤、急結剤、水溶性高分子物質、増粘剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、硬化促進剤、消泡剤等を挙げることできる。

【0066】また、第2の共重合体 (A1) および/または共重合体塩 (B1) は、第3の共重合体 (A2) および/または共重合体塩 (B2) と組み合わせて使用することができる。

14

【0067】さらに、第2の共重合体 (A1) および/または共重合体塩 (B1) は、ナフタレン系セメント分散剤、アミノスルホン酸系セメント分散剤、ポリカルボン酸系セメント分散剤、リグニン系セメント分散剤等の公知のセメント分散剤と組み合わせて使用することもできる。

【0068】本発明のセメント混和剤は、ポルトランドセメント、ビーライト高含有セメント、アルミナセメント、各種混合セメント等の水硬セメント、あるいは、石膏などのセメント以外の水硬材料などに用いることができる。

【0069】本発明において使用されるセメント混和剤は、従来のセメント混和剤に比較して少量の添加でも優れた効果を発揮する。たとえば水硬セメントを用いるモルタルやコンクリート等に使用する場合には、セメント重量の 0.01~1.0%、好ましくは 0.02~0.5% となる比率の量を練り混ぜの際に添加すればよい。この添加により高減水率の達成、スランプロス防止性能の向上、単位水量の低減、強度の増大、耐久性の向上などの各種の好ましい諸効果がもたらされる。添加量が 0.01% 未満では性能的に不十分であり、逆に 1.0% を越える多量を使用しても、その効果は実質上頭打ちとなり経済性の面からも不利となる。

【0070】本発明のセメント組成物は、該セメント組成物 1 m³あたりのセメント使用量、単位水量にはとりたてて制限はないが、単位水量 120~185 kg/m³、水/セメント重量比 = 0.15~0.7、好ましくは単位水量 120~175 kg/m³、水/セメント重量比 = 0.2~0.5% が推奨される。

【0071】一般に各セメント成分の水和速度を比較すると、C3 A が最も早く、注水後数分間での水和率は 30% を越える。このような急激な水和によって割かれる練り水の減少が、スランプロスの一つの要因であろう。また、公知のセメント分散剤は、セメント成分の中でもこのように活性の高い C3 A に最も速やかに吸着するため、添加した分散剤の大部分は C3 A の水和反応により生じる結晶内に埋没し、経時的にセメント分散力を失ってしまうこともスランプロスの要因であろうと推察される。したがって、C3 A の活性を抑制することができれば、スランプロスを大きく低減できるであろうと期待される。本発明の共重合体は、例えば、1 分子中に、短いポリエチレングリコールと長いポリエチレングリコールの両者を側鎖に有するポリカルボン酸系共重合体であり、短いポリエチレングリコール側鎖は、その疎水性故に C3 A の活性を抑え、長いポリエチレングリコール側鎖はその親水性と立体反発で強力な減水効果を発揮する。

【0072】しかし、このような理由により本発明のセメント混和剤が何ら制限を受けるものではない。

【0073】以下実施例を挙げ、本発明を更に具体的に

説明する。なお、例中特に断わりのない限り%は重量%を、また、部は重量部を表わすものとする。

[0074] 実施例1

セメント混和剤(1)の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水500部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80°Cまで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数4個)300部、メタクリル酸200部、水150部、および連鎖移動剤として3-メルカブトプロピオン酸5.7部を混合したモノマー水溶液ならびに10%過硫酸アンモニウム水溶液40部を4時間で滴下し、滴下終了後、さらに10%過硫酸アンモニウム水溶液10部を1時間で滴下した。その後、1時間引き続いて80°Cに温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量12300の共重合体水溶液からなる本発明のセメント混和剤(1)を得た。

[0075] 実施例2~3

セメント混和剤(2)および(3)の製造

以下、実施例1と同様の操作を行なって本発明のセメント混和剤(2)および(3)を製造した。その内容を表1にまとめて示す。

*

* [0076] 実施例4

セメント混和剤(4)の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水500部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80°Cまで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数4個)400部、メタクリル酸100部、水150部、および連鎖移動剤として3-メルカブトプロピオン酸5.7部を混合したモノマー水溶液ならびに10%過硫酸アンモニウム水溶液40部を4時間で滴下し、滴下終了後、さらに10%過硫酸アンモニウム水溶液10部を1時間で滴下した。その後、1時間引き続いて80°Cに温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量28700の重合体水溶液からなるセメント混和剤(4)を得た。

[0077] 実施例5

セメント混和剤(5)の製造

以下、実施例4と同様の操作を行なってセメント混和剤(5)を製造した。その内容を表1にまとめて示す。

[0078]

[表1]

	名 称	共重合体の種類	第1のポアルキレングリコール(メタ)アクリレート(a)	第2のポアルキレングリコール(メタ)アクリレート(b)	カルボン酸系单量体(c)	分子量
実施例1	セメント混和剤(1)	第2の共重合体	MPGMA(n=4)(60)		メタクリル酸(40)	12300
実施例2	セメント混和剤(2)	第2の共重合体	MPGMA(n=4)(40)		メタクリル酸(60)	15000
実施例3	セメント混和剤(3)	第1の共重合体	MPGMA(n=4)(50)	MPGMA(n=23)(10)	メタクリル酸(40)	16000
実施例4	セメント混和剤(4)	第3の共重合体	MPGMA(n=4)(80)		メタクリル酸(20)	28700
実施例5	セメント混和剤(5)	第3の共重合体	MPGMA(n=9)(80)		メタクリル酸(20)	25000

MPGMA: メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート

[0079] 実施例6~8および比較例1~2

モルタル試験1

本発明のセメント混和剤(1)~(3)の重合体水溶液とポリカルボン酸系セメント分散剤(株式会社日本触媒製アクアロックFC-600、「以下PC剤1」という。)を併用した場合(実施例6~8)と、セメント混和剤(4)および(5)の重合体水溶液とPC剤1を併用した場合(比較例1~2)とでモルタルフロー値の経時変化を比較した。

[0080] 試験に使用した材料およびモルタルの配合は、秩父小野田ハイフローセメント800g、カルシウムスルホアルミニネット系膨張材80g、豊浦標準砂40

0g、各種重合体を含む水220gである。

[0081] モルタルはモルタルミキサーにより機械練りで調整し、直徑55mm、高さ55mmの中空筒にてモルタルを詰める。つぎに、円筒を垂直に持ち上げた後、テーブルに広がったモルタルの直徑を2方向について測定し、この平均をフロー値とした。以後、モルタルの全量を密閉容器内で所定時間静置後、上と同様の操作を繰り返し、フロー値の経時変化を測定した。結果を表2に示す。

[0082]

[表2]

	用いた混和剤	添加量 ^{a)} (wt%)	フロー値 (mm)		
			直後	30分	60分
実施例6	セメント混和剤 (1) + PC剤1	0.06±0.12	164	178	161
実施例7	セメント混和剤 (2) + PC剤1	0.06±0.12	160	163	157
実施例8	セメント混和剤 (3) + PC剤1	0.06±0.12	163	160	160
比較例1	セメント混和剤 (4) + PC剤1	0.06±0.12	160	123	115
比較例2	セメント混和剤 (5) + PC剤1	0.06±0.12	162	121	106

a) セメントに対する固形分の重量%

注) PC剤1: 第3の共重合体

【0083】表2から、本発明のセメント混和剤(1)～(3)とPC剤1とを併用した場合は、セメント混和剤(4)および(5)とPC剤1とを併用した場合のフロー値と比べて、30分後、60分後のフロー値の低下が極端に小さく、本発明のセメント混和剤が、スランブロスの低減に優れた効果を示すことがわかる。

【0084】実施例9～10および比較例3～4

モルタル試験2

本発明のセメント混和剤(1)とポリカルボン酸系セメント分散剤(メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数25個)とメタクリル酸との重量比83.4/16.4の共重合体、重量平均分子量22000、以下「PC剤2」という)を併用した場合(実施例9)と、本発明のセメント混和剤(1)とナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物(花王製マイティー150、以下「NSF」といふ。)を併用した場合(実施例10)およびPC剤*

* 2およびNSFをそれぞれ単独で用いた場合(比較例3～4)とでモルタルフロー値の経時変化を比較した。

【0085】試験に使用した材料およびモルタルの配合は、秩父小野田普通ポルトランドセメント600g、豊浦標準砂600g、各種重合体を含む水210gである。

【0086】モルタルはモルタルミキサーにより機械練りで調製し、直径5mm、高さ55mmの中空円筒にモルタルを詰める。つぎに、円筒を垂直に持ち上げた後、テーブルに広がったモルタルの直径を2方向について測定し、この平均をフロー値とした。以後、モルタルの全量を密閉容器内で所定時間静置後、上と同様の操作を繰り返し、フロー値の経時変化を測定した。結果を表3に示す。

【0087】

【表3】

モルタル試験2

	用いた混和剤	添加量 ^{a)} (wt%)	フロー値 (mm)			
			直後	30分	60分	90分
実施例9	セメント混和剤 (1) + PC剤2	0.08±0.08	107	106	104	98
実施例10	セメント混和剤 (1) + NSF	0.9±0.1	104	107	107	97
比較例3	PC剤2	0.12	107	93	81	70
比較例4	NSF	0.9	103	94	90	70

a) セメントに対する固形分の重量%

注) セメント混和剤(1): 第2の共重合体

PC剤2: 第3の共重合体

NSF: ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物

【0088】表3から、本発明のセメント混和剤(1)をポリカルボン酸系セメント分散剤やNSFに併用してみると、ポリカルボン酸系セメント分散剤やNSFを単独で使用したものよりフロー値の低減が非常に小さいことが分かる。このことより、本発明のセメント混和剤が、スランブロスの低減に優れた効果を示すことが分かる。

【0089】実施例11

セメント混和剤(6)の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管および還流冷却

器を備えたガラス製反応容器に水500部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数4個)50部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数23個)350部、メタクリル酸100部、水150部、および連鎖移動剤として3-メルカブトプロピオン酸2.8部を混合したモノマー水溶液ならびに10%過硫酸アンモニウム水溶液40部を4時間で滴下し、滴下終

了後、さらに10%過硫酸アンモニウム水溶液10部を1時間で滴下した。その後、1時間引き続いて80°Cに温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量22000の重合体水溶液からなる本発明のセメント混和剤(6)を得た。

【0090】実施例12～17

セメント混和剤(7)～(12)の製造

以下、実施例11と同様の操作を行なって本発明のセメント混和剤(7)～(12)を製造した。その内容を表4にまとめて示す。

【0091】比較例5

比較セメント混和剤(1)の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水500部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置换し、窒素雰囲気下で80°Cまで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数4個)10部、メトキシポリエチレングリコールモノ*

*メタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数23個)390部、メタクリル酸100部、水150部、および連鎖移動剤として3-メルカブトプロピオン酸2.6部を混合したモノマー水溶液ならびに10%過硫酸アンモニウム水溶液40部を4時間で滴下し、滴下終了後、さらに10%過硫酸アンモニウム水溶液10部を1時間で滴下した。その後、1時間引き続いて80°Cに温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量23000の重合体水溶液からなる比較セメント混和剤(1)を得た。

【0092】比較例6～7

比較セメント混和剤(2)～(3)の製造

以下、比較例5と同様の操作を行なって比較セメント混和剤(2)～(3)を製造した。その内容を表4にまとめて示す。

【0093】

【表4】

	名 称	共重合体の種類	第1のポリアルキレン グリコール(メタ) アクリレート単量体(a)	第2のポリアルキレン グリコール(メタ) アクリレート単量体(b)	カルボン酸系 単量体(c)	その他の単 量体(d)	分子量
実施例11	セメント 混和剤(6)	第1の共重合体	MPGMA(a=4)(10)	MPGMA(b=23)(70)	MAA(20)		22000
実施例12	セメント 混和剤(7)	第1の共重合体	MPGMA(a=4)(20)	MPGMA(b=23)(60)	MAA(20)		21000
実施例13	セメント 混和剤(8)	第1の共重合体	MPGMA(a=4)(30)	MPGMA(b=23)(55)	MAA(20)		20500
実施例14	セメント 混和剤(9)	第1の共重合体	MPGMA(a=4)(20)	MPGMA(b=23)(45)	MAA(25)		21500
実施例15	セメント 混和剤(10)	第1の共重合体	MPGMA(a=4)(30)	MPGMA(b=23)(45)	MAA(25)		22000
実施例16	セメント 混和剤(11)	第1の共重合体	MPGMA(a=4)(10)	MPGMA(b=23)(65)	MAA(20)	EMA(5)	24000
実施例17	セメント 混和剤(12)	第1の共重合体	MPGMA(a=4)(10)	MPGMA(b=23)(60)	MAA(20)	EMA(10)	21000
比較例5	比較セメント 混和剤(1)	——	MPGMA(a=4)(2)	MPGMA(b=23)(78)	MAA(20)		23000
比較例6	比較セメント 混和剤(2)	第3の共重合体		MPGMA(a=23)(80)	MAA(20)		22800
比較例7	比較セメント 混和剤(3)	——	MPGMA(a=4)(20)	MPGMA(b=150)(5)	MAA(20)		48000

MPGMA：メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート

MAA：メタクリル酸

EMA：エチルメタクリレート

【0094】実施例18～24および比較例8～10

モルタル試験3

表4に示した本発明のセメント混和剤(6)～(12)(実施例18～24)ならびに比較のために比較セメント混和剤(1)～(3)(比較例8～10)をそれぞれ添加したモルタルフロー値の経時変化を測定した。

【0095】試験に使用した材料およびモルタル配合は、秩父小野田ハイフローセメント800g、豊浦標準砂400g、本発明のあるいは比較セメント分散剤を含む水200gである。

40 【0096】モルタルはモルタルミキサーにより機械練りで調製し、直徑55mm、高さ55mmの中空円筒にモルタルを詰める。つぎに、円筒を垂直に持ち上げた後、テーブルに広がったモルタルの直徑を2方向について測定し、この平均をフロー値とした。以後、モルタルの全量を密閉容器内で所定時間静置後、上と同様の操作を繰り返し、フロー値の経時変化を測定した。結果を表5に示す。

【0097】

【表5】

21

22

	セメント混和剤の名称	添加量 ^{a)} (wt%)	フロー値(mm)		
			直後	30分	60分
実施例18	セメント混和剤(6)	0.06	144	143	135
実施例19	セメント混和剤(7)	0.22	145	157	160
実施例20	セメント混和剤(8)	0.28	138	163	156
実施例21	セメント混和剤(9)	0.16	150	166	174
実施例22	セメント混和剤(10)	0.2	154	160	156
実施例23	セメント混和剤(11)	0.2	142	146	140
実施例24	セメント混和剤(12)	0.16	150	165	174
比較例8	比較セメント混和剤(1)	0.15	140	122	100
比較例9	比較セメント混和剤(2)	0.15	142	121	102
比較例10	比較セメント混和剤(3)	0.18	140	112	91

a) セメントに対する固形分の重量%

[0098] 実施例25～31および比較例11～12 20*整を行なった。

コンクリート試験

セメントとして普通ポルトランドセメント（秩父小野田セメント：比重：3.16）、細骨材として大井川水系産陸砂（比重2.62、FM2.71）、粗骨材として青梅産硬質砂岩碎石（比重2.64、MS20mm）を用いた。

[0099] セメント分散剤としては、本発明のセメント混和剤(6)～(12)（実施例25～31）および比較セメント混和剤(1)～(2)（比較例11～1

2）を用いた。また、空気量は市販の消泡剤を用いて調*30

[0100] コンクリートの配合条件は、単位セメント量660kg/m³の単位水量165kg/m³および細骨材率40.3%である。

[0101] 上記の条件下に、コンクリートを製造し、スランプ、空気量の測定はすべて日本工業規格（JIS A 1101、1128）に準拠して行なった。これらの結果を表6に示す。

[0102]

【表6】

	セメント混和剤の名称	添加量 ^{a)} (wt%)	スランプフロー値(mm)/空気量(%)		
			直後	30分	60分
実施例25	セメント混和剤(6)	0.21	655(L.2)	658(L.2)	603(L.1)
実施例26	セメント混和剤(7)	0.25	650(L.5)	652(L.4)	628(L.4)
実施例27	セメント混和剤(8)	0.48	625(L.3)	680(L.3)	733(L.2)
実施例28	セメント混和剤(9)	0.22	580(L.3)	525(L.3)	500(L.3)
実施例29	セメント混和剤(10)	0.325	730(L.0)	718(0.9)	705(0.9)
実施例30	セメント混和剤(11)	0.2	605(L.1)	578(L.1)	530(L.0)
実施例31	セメント混和剤(12)	0.22	620(L.2)	610(L.1)	600(L.0)
比較例11	比較セメント混和剤(1)	0.19	605(L.0)	520(L.1)	448(0.9)
比較例12	比較セメント混和剤(2)	0.2	610(L.2)	532(L.1)	450(L.1)

a) セメントに対する固形分の重量%

[0103] 表5および表6から、本発明のセメント混和剤添加のモルタルおよびコンクリートは、30分後、

スランブルスの低減に優れた効果を示すことが分かる。

60分後でもフロー値の低下が頭著に抑えられており、

【0104】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によるセメン

ト混和剤は、高い減水率およびスランプ保持性に優れ、 * ロー値を示す。
該セメント混和剤を配合したセメント組成物は、高いフ*

フロントページの続き

(72)発明者 流 浩一郎

神奈川県川崎市川崎区浮島町10-12 株式
会社日本触媒内

(72)発明者 田原 秀行

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992-1
株式会社日本触媒内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成13年3月21日(2001.3.21)

【公開番号】特開平9-286645

【公開日】平成9年11月4日(1997.11.4)

【年通号数】公開特許公報9-2867

【出願番号】特願平9-39239

【国際特許分類第7版】

C04B 24/26

// C04B 103:40

[F I]

C04B 24/26 F

【手続補正書】

【提出日】平成12年7月7日(2000.7.7)

一般式(3)

【手続補正1】

[化3]

【補正対象書類名】明細書



【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】 明細書

(ただし、式中、 R'_1 は水素原子またはメチル基、 M'_1 は水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。)で示されるカルボン酸系単量体(c)5~90重量%、およびこれらの単量体と共重合可能なその他の単量体(d)0~50重量%(ただし、(a)、(b)、(c)および(d)の合計は100重量%である。)の比率で導かれた第1の共重合体(A)および/または該共重合体(A)をさらにアルカリ性物質で中和して得られた第1の共重合体塩(B)を主成分とするスランプ保持性に優れたセメント混和剤。

【発明の名称】 セメント混和剤およびセメント組成物

【請求項1】 一般式(1)

【特許請求の範囲】

[化4]

【請求項1】 一般式(1)

【化1】



(ただし、式中、 R'_1 は水素原子またはメチル基、 $\text{R}'_2\text{O}$ はオキシエチレン基を表わし、 R'_3 は水素原子または炭素原子数1~2のアルキル基であり、またmはオキシエチレン基の平均付加モル数であり、1~97の整数を表わす。)で示される第1のポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(a)5~90重量%、

一般式(2)

【化2】



(ただし、式中、 R'_1 は水素原子またはメチル基、 $\text{R}'_5\text{O}$ はオキシエチレン基を表わし、 R'_6 は水素原子または炭素原子数1~2のアルキル基であり、またnはオキシエチレン基の平均付加モル数であり、4~100の整数を表わし、 $n \neq m$ かつ $n - m \geq 3$ である。)で示される第2のポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(b)5~90重量%、



(ただし、式中、 R'_1 は水素原子またはメチル基、 $\text{R}'_2\text{O}$ はオキシエチレン基を表わし、 R'_3 は水素原子または炭素原子数1~2のアルキル基であり、またmはオキシエチレン基の平均付加モル数であり、1~97の整数を表わす。)で示される第1のポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(a)5~65重量%、

一般式(3)

【化5】



(ただし、式中、R'は水素原子またはメチル基、M'は水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。)で示されるカルボン酸系単量体(c)35~95重量%、およびこれらの単量体と共に重合可能な他の単量体(d)0~50重量%(ただし、(a)、(c)および(d)の合計は100重量%である。)の比率で導かれた第2の共重合体(A1)および/または該共重合体(A1)をさらにアルカリ性物質で中和して得られた第2の共重合体塩(B1)、および一般式(2)
【化6】



(ただし、式中、R'は水素原子またはメチル基、R'0はオキシエチレン基を表わし、R'は水素原子または炭素原子数1~22のアルキル基であり、またnはオキシエチレン基の平均付加モル数であり、4~100の整数を表わし、n≠mかつn-m≥3である。)で示される第2のポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(b)65~95重量%、

一般式(3)

【化7】



(ただし、式中、R'は水素原子またはメチル基、M'は水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。)で示されるカルボン酸系単量体(c)5~35重量%、およびこれらの単量体と共に重合可能な他の単量体(d)0~50重量%(ただし、(b)、(c)および(d)の合計は100重量%である。)の比率で導かれた第3の共重合体(A2)および/または該共重合体(A2)をさらにアルカリ性物質で中和して得られた第3の共重合体塩(B2)の混合物を主成分とするスランプ保持性に優れたセメント混和剤。

【請求項3】 該共重合体(塩)(A1および/またはB1)と該共重合体(塩)(A2および/またはB2)の重量比が1:99~99:1である請求項2に記載のセメント混和剤。

【請求項4】 一般式(1)

【化8】



(ただし、式中、R'は水素原子またはメチル基、R'0は

オキシエチレン基を表わし、R'は水素原子または炭素原子数1~22のアルキル基であり、またmはオキシエチレン基の平均付加モル数であり、1~97の整数を表わす。)で示される第1のポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(a)5~65重量%、
一般式(3)
【化9】



(ただし、式中、R'は水素原子またはメチル基、M'は水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。)で示されるカルボン酸系単量体(c)35~95重量%、およびこれらの単量体と共に重合可能な他の単量体(d)0~50重量%(ただし、(a)、(c)および(d)の合計は100重量%である。)の比率で導かれた第2の共重合体(A1)および/または該共重合体(A1)をさらにアルカリ性物質で中和して得られた第2の共重合体塩(B1)、およびナフタレン系セメント分散剤、アミノスルホン酸系セメント分散剤、ポリカルボン酸系セメント分散剤およびリグニン系セメント分散剤よりなる群から選ばれた少なくとも1種のセメント分散剤を主成分とするスランプ保持性に優れたセメント混和剤。

【請求項5】 該共重合体(塩)(A1および/またはB1)と該セメント分散剤との重量比が1:99~99:1である請求項4に記載のセメント混和剤。

【請求項6】 該その他の単量体(d)は炭素原子数1~18の脂肪族アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステルである請求項1~5のいずれか1項に記載のセメント混和剤。

【請求項7】 請求項1~6のいずれか一項に記載のセメント混和剤、セメントおよび水を少なくとも含有してなるセメント組成物。

【請求項8】 該セメント混和剤がセメントに対して0.01~1.0重量%、かつ水/セメントの重量比が0.15~0.7である請求項7に記載のセメント組成物。

【請求項9】 一般式(1)

【化10】



(ただし、式中、R'は水素原子またはメチル基、R'0はオキシエチレン基を表わし、R'は水素原子または炭素原子数1~22のアルキル基であり、またmはオキシエチレン基の平均付加モル数であり、1~97の整数を表わす。)で示される第1のポリエチレングリコール

(メタ)アクリレート(a)、

一般式(2)

【化11】



(ただし、式中、 R^4 は水素原子またはメチル基、 R^5O はオキシエチレン基を表わし、 R^6 は水素原子または炭素原子数1～22のアルキル基であり、またnはオキシエチレン基の平均付加モル数であり、4～100の整数を表わし、 $n \neq m$ かつ $n - m \geq 3$ である。)で示される第2のポリエチレングリコール(メタ)アクリレート

(b)、

一般式(3)

【化12】



(ただし、式中、 R^7 は水素原子またはメチル基、 M^1 は水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。)で示されるカルボン酸系単量体(c)、およびこれらの単量体と共重合可能なその他の単量体(d)からなる単量体混合物から導かれる第1の共重合体(A)および/または該共重合体(A)をさらにアルカリ性物質で中和して得られた第1の共重合体塩(B)を主成分とし、

該その他の単量体(d)は炭素原子数1～18の脂肪族アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステルであるスランプ保持性に優れたセメント混和剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セメント混和剤およびセメント組成物に関する。さらに詳しくは、セメントベースト、モルタル、コンクリートといったいわゆるセメント配合物において、その流動性が経時に低下することを防止するスランプ保持型セメント混和剤および該セメント混和剤を含有してなるセメント組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】1981年にコンクリート構造物の早期劣化が社会問題化して以来、コンクリート中の単位水量を減らしてその施工性と耐久性を向上させることが強く求められてきたなかで、セメント配合物の品質、性能に多大なる影響を与えるセメント分散剤に対する技術革新が盛んに行われている。

【0003】従来の手法としては、AE剤もしくはAE減水剤を添加した流動性(以下「スランプ」という。)の低い生コンクリートをプラントで製造し、生コン車に

て打設現場まで運搬した後、これに流動化剤を添加して流動化させ、スランプを所定の値まで高める流動化工法がとられていた。しかしながら、この工法には、生コン車で流動化剤をコンクリートに添加して攪拌混合する際に発生する騒音および排気ガスの環境問題、得られた流動化コンクリートの品質の責任の所在、流動化コンクリートのスランプの著しい経時低下、等の諸問題があつた。

【0004】そこで、生コンプレントで添加できるいわゆる高性能AE減水剤の開発が各混和剤メーカーで精力的に行なわれ、現在、ナフタレン系、アミノスルホン酸系およびポリカルボン酸系等が市販されている。この中で、ポリカルボン酸系高性能AE減水剤は、最も高い減水率を得ることができるという優れた特徴を有するが、得られた生コンクリートを夏場に遠隔地へ搬送する等の過酷な使用条件下においては、他の高性能AE減水剤と同じく、スランプロスを十分に抑えきれない場合があるといった課題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、スランプ保持性に優れたセメント混和剤および該セメント混和剤を配合してなるセメント組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記(1)～(9)により達成される。

【0007】(1) 一般式(1)

【0008】

【化13】



【0009】(ただし、式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2O はオキシエチレン基を表わし、 R^3 は水素原子または炭素原子数1～22のアルキル基であり、またmはオキシエチレン基の平均付加モル数であり、1～97の整数を表わす。)で示される第1のポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(a)5～90重量%、一般式(2)

【0010】

【化14】



【0011】(ただし、式中、 R^4 は水素原子またはメチル基、 R^5O はオキシエチレン基を表わし、 R^6 は水素原子または炭素原子数1～22のアルキル基であり、またnはオキシエチレン基の平均付加モル数であり、4～

100の整数を表わし、 $n \neq m$ かつ $n - m \geq 3$ である。)で示される第2のポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(b)5~90重量%、一般式(3)

【0012】

【化15】



【0013】(ただし、式中、 R' は水素原子またはメチル基、 M' は水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。)で示されるカルボン酸系单量体(c)5~90重量%、およびこれらの单量体と共重合可能なその他の单量体(d)0~50重量%(ただし、(a)、(b)、(c)および(d)の合計は100重量%である。)の比率で導かれた第1の共重合体(A)および/または該共重合体(A)をさらにアルカリ性物質で中和して得られた第1の共重合体塩(B)を主成分とするスランプ保持性に優れたセメント混和剤。

【0014】(2) 一般式(1)

【0015】

【化16】



【0016】(ただし、式中、 R' は水素原子またはメチル基、 $\text{R}'\text{O}$ はオキシエチレン基を表わし、 R' は水素原子または炭素原子数1~22のアルキル基であり、また m はオキシエチレン基の平均付加モル数であり、1~97の整数を表わす。)で示される第1のポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(a)5~65重量%、一般式(3)

【0017】

【化17】



【0018】(ただし、式中、 R' は水素原子またはメチル基、 M' は水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。)で示されるカルボン酸系单量体(c)35~95重量%、およびこれらの单量体と共重合可能なその他の单量体(d)0~50重量%(ただし、(a)、(c)および(d)の合計は100重量%である。)の比率で導かれた第2の共重合体(A1)および/または該共重合体(A1)をさらにアルカリ性物質で中和して得られた第2の共重合体塩(B1)、および一般式(2)

【0019】

【化18】



【0020】(ただし、式中、 R' は水素原子またはメチル基、 $\text{R}'\text{O}$ はオキシエチレン基を表わし、 R' は水素原子または炭素原子数1~22のアルキル基であり、また n はオキシエチレン基の平均付加モル数であり、4~100の整数を表わし、 $n \neq m$ かつ $n - m \geq 3$ である。)で示される第2のポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(b)65~95重量%、一般式(3)

【0021】

【化19】



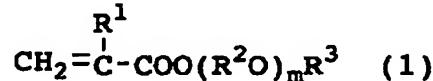
【0022】(ただし、式中、 R' は水素原子またはメチル基、 M' は水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。)で示されるカルボン酸系单量体(c)5~35重量%、およびこれらの单量体と共重合可能なその他の单量体(d)0~50重量%(ただし、(b)、(c)および(d)の合計は100重量%である。)の比率で導かれた第3の共重合体(A2)および/または該共重合体(A2)をさらにアルカリ性物質で中和して得られた第3の共重合体塩(B2)の混合物を主成分とするスランプ保持性に優れたセメント混和剤。

【0023】(3) 該共重合体(塩)(A1および/またはB1)と該共重合体(塩)(A2および/またはB2)の重量比が1:99~99:1である前記(2)に記載のセメント混和剤。

【0024】(4) 一般式(1)

【0025】

【化20】



【0026】(ただし、式中、 R' は水素原子またはメチル基、 $\text{R}'\text{O}$ はオキシエチレン基を表わし、 R' は水素原子または炭素原子数1~22のアルキル基であり、また m はオキシエチレン基の平均付加モル数であり、1~97の整数を表わす。)で示される第1のポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(a)5~65重量%、一般式(3)

【0027】

【化21】



【0028】(ただし、式中、 R' は水素原子またはメチル基、 M^1 は水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。)で示されるカルボン酸系単量体(c)35~95重量%、およびこれらの単量体と共重合可能な他の単量体(d)0~50重量%(ただし、(a)、(c)および(d)の合計は100重量%である。)の比率で導かれた第2の共重合体(A1)および/または該共重合体(A1)をさらにアルカリ性物質で中和して得られた第2の共重合体塩(B1)、およびナフタレン系セメント分散剤、アミノスルホン酸系セメント分散剤、ポリカルボン酸系セメント分散剤およびリグニン系セメント分散剤よりなる群から選ばれた少なくとも1種のセメント分散剤を主成分とするスランプ保持性に優れたセメント混和剤。

【0029】(5) 該共重合体(塩)(A1および/またはB1)と該セメント分散剤との重量比が1:99~99:1である前記(4)に記載のセメント混和剤。

【0030】(6) 該その他の単量体(d)は炭素原子数1~18の脂肪族アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステルである前記(1)~(5)のいずれか1つに記載のセメント混和剤。

【0031】(7) 前記(1)~(6)のいずれか1つに記載のセメント混和剤、セメントおよび水を少なくとも含有してなるセメント組成物。

【0032】(8) 該セメント混和剤がセメントに対して0.01~1.0重量%、かつ水/セメントの重量比が0.15~0.7である前記(7)に記載のセメント組成物。

【0033】(9) 一般式(1)

【0034】

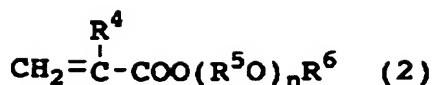
【化22】



【0035】(ただし、式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2O はオキシエチレン基を表わし、 R^3 は水素原子または炭素原子数1~22のアルキル基であり、またmはオキシエチレン基の平均付加モル数であり、1~97の整数を表わす。)で示される第1のポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(a)、一般式(2)

【0036】

【化23】



【0037】(ただし、式中、 R' は水素原子またはメチル基、 R^5O はオキシエチレン基を表わし、 R^6 は水素原子または炭素原子数1~22のアルキル基であり、またnはオキシエチレン基の平均付加モル数であり、4~100の整数を表わし、 $n \neq m$ かつ $n - m \geq 3$ である。)で示される第2のポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(b)、一般式(3)

【0038】

【化24】



【0039】(ただし、式中、 R' は水素原子またはメチル基、 M^1 は水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。)で示されるカルボン酸系単量体(c)、およびこれらの単量体と共重合可能な他の単量体(d)からなる単量体混合物から導かれる第1の共重合体(A)および/または該共重合体(A)をさらにアルカリ性物質で中和して得られた第1の共重合体塩(B)を主成分とし、該その他の単量体(d)は炭素原子数1~18の脂肪族アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステルであるスランプ保持性に優れたセメント混和剤。

【0040】

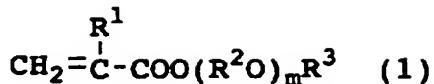
【発明の実施の形態】まず、本発明による第1のセメント混和剤は、後述する第1の共重合体(A)および/または該第1の共重合体(A)を更にアルカリ性物質で中和して得られた第1の共重合体塩(B)を主成分とするものである。

【0041】該第1の共重合体(A)は、一般式(1)で示される第1のポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(a)5~90重量%、好ましくは5~70重量%、さらに好ましくは10~65重量%、一般式(2)で示される第2のポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(b)5~90重量%、好ましくは10~90重量%、さらに好ましくは20~70重量%、一般式(3)で示されるカルボン酸系単量体(c)5~90重量%、好ましくは5~40重量%、さらに好ましくは8~30重量%、およびこれらの単量体と共重合可能な他の単量体(d)0~50重量%、好ましくは0~30重量%(ただし、(a)、(b)、(c)および(d)の合計は100重量%である。)の比率で導かれるものである。また、該第1の共重合体塩(B)は、該第1の共重合体(A)を更にアルカリ性物質で中和することにより得られる。

【0042】一般式(1)

【0043】

【化25】



【0044】同一般式(1)において、R¹は水素原子またはメチル基、R¹Oはオキシエチレン基を表わし、R³は水素原子または炭素原子数1～22、好ましくは1～15のアルキル基であり、またmはオキシエチレン基の平均付加モル数であり、1～97、好ましくは1～10の整数を表わす。

【0045】一般式(2)

【0046】

【化26】



【0047】同一般式(2)において、R⁴は水素原子またはメチル基、R⁴Oはオキシエチレン基を表わし、R⁶は水素原子または炭素原子数1～22、好ましくは1～15のアルキル基であり、またnはオキシエチレン基の平均付加モル数であり、4～100、好ましくは1～100の整数を表わし、n≠mかつn-m≥3、好ましくはn-m≥5である。

【0048】一般式(3)

【0049】

【化27】



【0050】同一般式(3)において、R⁷は水素原子またはメチル基、M¹は水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。

【0051】本発明による第2のセメント混和剤は、後述する第2の共重合体(A1)および/または該第2の共重合体(A1)を更にアルカリ性物質で中和して得られた第2の共重合体塩(B1)と、後述する第3の共重合体(A2)および/または該第3の共重合体(A2)を更にアルカリ性物質で中和して得られた第3の共重合体塩(B2)との混合物を主成分とするものである。

【0052】該第2の共重合体(A1)は、一般式(1)で示される第1のポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(a)5～65重量%、好ましくは5～60重量%、一般式(3)で示されるカルボン酸系单量体(c)35～95重量%、好ましくは40～95重量%およびこれらの单量体と共に重合可能なその他の单量

体(d)0～50重量%、好ましくは0～30重量%(ただし、(a)、(c)および(d)の合計は100重量%である。)の比率で導かれるものである。また、該第2の共重合体塩(B1)は、該第2の共重合体(A1)をさらにアルカリ性物質で中和することにより得られる。

【0053】該第3の共重合体(A2)は、一般式(2)で示される第2のポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(b)65～95重量%、好ましくは70～95重量%、一般式(3)で示されるカルボン酸系单量体(c)5～35重量%、好ましくは5～30重量%およびこれらの单量体と共に重合可能なその他の单量体(d)0～50重量%、好ましくは0～30重量%(ただし、(b)、(c)および(d)の合計は100重量%である。)の比率で導かれるものである。また、該第3の共重合体塩(B2)は、該第3の共重合体(A2)をさらにアルカリ性物質で中和することにより得られる。

【0054】該第2の共重合体(A1)および/または共重合体塩(B1)と該第3の共重合体(A2)および/または共重合体塩(B2)との重量比は1：99～99：1、好ましくは3：97～97：3である。

【0055】本発明による第3のセメント混和剤は、前記第2の共重合体(A1)および/または該共重合体(A1)をさらにアルカリ性物質で中和して得られた第2の共重合体塩(B1)と、ナフタレン系セメント分散剤、アミノスルホン酸系セメント分散剤、ポリカルボン酸系セメント分散剤およびリグニン系セメント分散剤よりなる群から選ばれた少なくとも1種のセメント分散剤とを主成分とするものである。

【0056】該第2の共重合体(A1)および/または共重合体塩(B1)と、該セメント分散剤との重量比は1：99～99：1、好ましくは3：97～97：3である。

【0057】本発明で用いられる一般式(1)で表わされるポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(a)および(b)としては、短鎖ポリエチレングリコール(メタ)アクリレートと、長鎖ポリエチレングリコール(メタ)アクリレートがある。

【0058】短鎖ポリエチレングリコール(メタ)アクリレートとしては、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシ(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシ(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の(ポリ)オキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル類等がある。ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(a)は、その側鎖の短鎖ポリエチレングリコールに疎水性を有することが重要である。したがって、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(a)としては、

平均付加モル数mが1～97、好ましくは1～10の（アルコキシ）（ボリ）エチレングリコール（メタ）アクリレートが好ましい。

【0059】本発明で用いられる長鎖ポリエチレングリコール系单量体（b）は前記一般式で示されるものであり、例えば、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどのポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル類等がある。高い減水性を得るために、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート（b）の平均付加モル数4～100のポリエチレングリコール鎖による立体反発と親水性でセメント粒子を分散させることが重要である。（アルコキシ）ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート（b）のエチレングリコール鎖の平均付加モル数nは4～100、好ましくは11～100である。

【0060】カルボン酸系单量体（c）は、前記一般式（3）で示されるものである。单量体（c）の例としては、アクリル酸、メタクリル酸ならびにこれらの酸の一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩および有機アミン塩を挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0061】单量体（d）は、单量体（a）、（b）および（c）と共に重合可能な单量体である。单量体（d）の例としては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等のジカルボン酸類とHO（R₁O）_pR₂（ただし、R₁Oは炭素原子数2～4のオキシエチレン基の1種または2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合にはブロック状に付加していくてもランダム状に付加していくてもよく、pはオキシエチレン基の平均付加モル数であり1から100の整数を表わし、R₂は水素または炭素原子数1～22のアルキル基を表わす。）で表わされるアルコールとのモノエステルあるいはジエステル類；（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアルキルアミド等の不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；ビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、スルホエチル（メタ）アクリレート、2-メチルプロパンスルホン酸（メタ）アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類およびそれらの一価金属塩、二価金属塩、アルミニウム塩、有機アミン塩類；スチレン、α-メチルスチレン等の芳香族ビニル類；炭素原子数1～18の脂肪族アルコールあるいはベンジルアルコール等のフェニル基含有アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル類；等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0062】第1の共重合体（A）は、单量体（a）、（b）、（c）および要すれば单量体（d）を前記特定比率で用いて導かれたものである。すなわち、单量体

（a）、（b）、（c）の配合割合は、单量体（a）が5～90重量%、单量体（b）が5～90重量%、单量体（c）が5～90重量%の範囲であり、好ましくは单量体（a）が5～70重量%、单量体（b）が10～90重量%、单量体（c）が5～40重量%の範囲であり、さらに好ましくは单量体（a）が10～65重量%、单量体（b）が20～70重量%、单量体（c）が8～30重量%の範囲であり、これらの单量体と共に重合可能な单量体（d）の配合割合は、50重量%以下、好ましくは30重量%以下である。この比率の範囲を外れると目的とする優れた性能のセメント分散剤は得られない。

【0063】共重合体（A）を得るには、重合開始剤を用いて前記单量体成分を共重合させれば良い。共重合は、溶媒中での重合や塊状重合等の方法により行なうことができる。

【0064】溶媒中での重合は回分式でも連続式でも行なうことができ、その際使用される溶媒としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソブロピルアルコール等の低級アルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン等の芳香族あるいは脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル化合物；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物；等が挙げられる。原料单量体および得られる共重合体（A）の溶解性ならびに該共重合体（A）の使用時の便からは、水および炭素原子数1～4の低級アルコールよりも群から選ばれた少なくとも1種を用いることが好ましい。その場合、炭素原子数1～4の低級アルコールの中でもメチルアルコール、エチルアルコール、イソブロピルアルコール等が特に有効である。

【0065】水媒体中で重合を行なう時は、重合開始剤としてアンモニウムまたはアルカリ金属の過硫酸塩あるいは過酸化水素等の水溶性の重合開始剤が使用される。この際、亜硫酸水素ナトリウム、モール塩等の促進剤を併用することもできる。また、低級アルコール、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、エステル化合物あるいはケトン化合物を溶媒とする重合には、ベンゾイルバーオキシドやラウロイルバーオキシド等のバーオキシド；クメンハイドロバーオキシド等のハイドロバーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等の芳香族アゾ化合物等が重合開始剤として用いられる。この際アミン化合物等の促進剤を併用することもできる。さらに、水-低級アルコール混合溶剤を用いる場合には、上記の種々の重合開始剤あるいは重合開始剤と促進剤との組み合わせの中から適宜選択して用いることができる。重合温度は、用いる溶媒や重合開始剤により適宜定められるが、通常0～120°Cの範囲内で行なわれる。

【0066】塊状重合は、重合開始剤としてベンゾイルバーオキシドやラウロイルバーオキシド等のバーオキシド；クメンハイドロバーオキシド等のハイドロバーオキ

シド；アゾビスイソブチロニトリル等の脂肪族アゾ化合物等を用い、50～200°Cの温度範囲内で行なわれる。

【0067】また、得られる共重合体（A）の分子量調節のために、チオール系連鎖移動剤を併用することもできる。この際に用いられるチオール系連鎖移動剤は、一般式HS-R¹⁰-E_g（ただし、式中R¹⁰は炭素原子数1～2のアルキル基を表わし、Eは-OH、-COOM¹、-COOR¹¹または-SO₂M¹基を表わし、M¹は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表わし、R¹¹は炭素原子数1～10のアルキル基を表わし、gは1～2の整数を表わす。）で表わされ、例えば、メルカブトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、2-メルカブトプロピオン酸、3-メルカブトプロピオン酸、チオリンゴ酸、チオグリコール酸オクチル、3-メルカブトプロピオン酸オクチル等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0068】このようにして得られた共重合体（A）は、そのままでもセメント分散剤の主成分として用いられるが、必要に応じて、さらにアルカリ性物質で中和して得られる共重合体塩（B）をセメント分散剤の主成分として用いても良い。このようなアルカリ性物質としては、一価金属および二価金属の水酸化物、塩化物および炭素塩等の無機物；アンモニア；有機アミン等が好ましいものとして挙げられる。

【0069】第2の共重合体（A1）は、単量体（a）、（c）および要すれば単量体（d）を前記特定比率で用いて導かれたものである。すなわち、単量体（a）、（c）、の配合割合は、単量体（a）が5～65重量%、単量体（c）が35～95重量%の範囲であり、好ましくは単量体（a）が5～60重量%、単量体（c）が40～95重量%の範囲であり、これらの単量体と共重合可能な単量体（d）の配合割合は、50重量%以下、好ましくは30重量%以下である。この比率の範囲を外れると目的とする優れた性能のセメント分散剤は得られない。

【0070】第3の共重合体（A2）は、単量体（b）、（c）および要すれば単量体（d）を前記特定比率で用いて導かれたものである。すなわち、単量体（b）、（c）の配合割合は、単量体（b）が65～95重量%、単量体（c）が5～35重量%の範囲であり、好ましくは単量体（b）が70～95重量%、単量体（c）が5～30重量%の範囲であり、これらの単量体と共重合可能な単量体（d）の配合割合は、50重量%以下、好ましくは30重量%以下である。この比率の範囲を外れると目的とする優れた性能のセメント分散剤は得られない。

【0071】上記第2および第3の共重合体（A1）および（A2）および第2および第3の共重合体塩（B

1）および（B2）も、第1の共重合体（A）および第1の共重合体塩（B）と同様の方法で調整される。

【0072】また、本発明のセメント混和剤として用いられる共重合体（A）、（A1）、（A2）および/または共重合体塩（B）、（B1）、（B2）の重量平均分子量としては、500～500,000、特に5,000～300,000の範囲とすることが好ましい。重量平均分子量が500未満では、セメント分散剤の減水性能が低下するために好ましくない。一方、500,000を越える分子量では、セメント分散剤の減水性能、スランプロス防止能が低下するために好ましくない。

【0073】第1の共重合体（A）および/または共重合体塩（B）は、これらそれぞれの単独または混合物をそのままセメント分散剤として使用することができる。また、該共重合体（A）および/または共重合体塩（B）を主成分とし他の公知のセメント混和剤と組み合わせて使用する際、このような公知のセメント混和剤としては、例えば従来のセメント分散剤、空気連行剤、セメント潤滑剤、膨張材、防水剤、遮断剤、急結剤、水溶性高分子物質、増粘剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、硬化促進剤、消泡剤等を挙げることできる。

【0074】また、第2の共重合体（A1）および/または共重合体塩（B1）は、第3の共重合体（A2）および/または共重合体塩（B2）と組み合わせて使用することができる。

【0075】さらに、第2の共重合体（A1）および/または共重合体塩（B1）は、ナフタレン系セメント分散剤、アミノスルホン酸系セメント分散剤、ポリカルボン酸系セメント分散剤、リグニン系セメント分散剤等の公知のセメント分散剤と組み合わせて使用することもできる。

【0076】本発明のセメント混和剤は、ポルトランドセメント、ビーライト高含有セメント、アルミナセメント、各種混合セメント等の水硬セメント、あるいは、石膏などのセメント以外の水硬材料などに用いることができる。

【0077】本発明において使用されるセメント混和剤は、従来のセメント混和剤に比較して少量の添加でも優れた効果を発揮する。たとえば水硬セメントを用いるモルタルやコンクリート等に使用する場合には、セメント重量の0.01～1.0%、好ましくは0.02～0.5%となる比率の量を練り混ぜの際に添加すればよい。この添加により高減水率の達成、スランプロス防止性能の向上、単位水量の低減、強度の増大、耐久性の向上などの各種の好ましい諸効果がもたらされる。添加量が0.01%未満では性能的に不十分であり、逆に1.0%を超える多量を使用しても、その効果は実質上頭打ちとなり経済性の面からも不利となる。

【0078】本発明のセメント組成物は、該セメント組成物1m³あたりのセメント使用量、単位水量にはとり

たてて制限はないが、単位水量120～185kg/m³、水/セメント重量比=0.15～0.7、好ましくは単位水量120～175kg/m³、水/セメント重量比=0.2～0.5%が推奨される。

【0079】一般に各セメント成分の水和速度を比較すると、C₁Aが最も早く、注水後数分間での水和率は30%を越える。このような急激な水和によって割かれる練り水の減少が、スランプロスの一つの要因であろう。また、公知のセメント分散剤は、セメント成分の中でもこのように活性の高いC₁Aに最も速やかに吸着するため、添加した分散剤の大部分はC₁Aの水和反応により生じる結晶内に埋没し、経時的にセメント分散力を失ってしまうこともスランプロスの要因であろうと推察される。したがって、C₁Aの活性を抑制することができれば、スランプロスを大きく低減できるであろうと期待される。本発明の共重合体は、例えば、1分子中に、短いポリエチレングリコールと長いポリエチレングリコールの両者を側鎖に有するポリカルボン酸系共重合体であり、短いポリエチレングリコール側鎖は、その疎水性故にC₁Aの活性を抑え、長いポリエチレングリコール側鎖はその親水性と立体反発で強力な減水効果を發揮する。

【0080】しかし、このような理由により本発明のセメント混和剤が何ら制限を受けるものではない。

【0081】以下実施例を挙げ、本発明を更に具体的に説明する。なお、例中特に断わりのない限り%は重量%を、また、部は重量部を表わすものとする。

【0082】実施例1

セメント混和剤(1)の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水500部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数4個)300部、メタクリル酸200部、水150部、および連鎖移動剤として3-メルカブトプロピオン*

部、および、および、および、

* 酸13.5部を混合したモノマー水溶液ならびに10%過硫酸アンモニウム水溶液40部を4時間で滴下し、滴下終了後、さらに10%過硫酸アンモニウム水溶液10部を1時間で滴下した。その後、1時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量12300の共重合体水溶液からなる本発明のセメント混和剤(1)を得た。

【0083】実施例2～3

セメント混和剤(2)および(3)の製造

以下、実施例1と同様の操作を行なって本発明のセメント混和剤(2)および(3)を製造した。その内容を表1にまとめて示す。

【0084】実施例4

セメント混和剤(4)の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水500部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数4個)400部、メタクリル酸100部、水150部、および連鎖移動剤として3-メルカブトプロピオン酸5.7部を混合したモノマー水溶液ならびに10%過硫酸アンモニウム水溶液40部を4時間で滴下し、滴下終了後、さらに10%過硫酸アンモニウム水溶液10部を1時間で滴下した。その後、1時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量28700の重合体水溶液からなるセメント混和剤(4)を得た。

【0085】実施例5

セメント混和剤(5)の製造

以下、実施例4と同様の操作を行なってセメント混和剤(5)を製造した。その内容を表1にまとめて示す。

【0086】

【表1】

	名 称	共重合体の種類	第1のポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート(a)	第2のポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート(b)	カルボン酸基単量体(c)	分子量
実施例1	セメント混和剤(1)	第2の共重合体	MPGMA(n=4)(60)		メタクリル酸(40)	12300
実施例2	セメント混和剤(2)	第2の共重合体	MPGMA(n=4)(40)		メタクリル酸(50)	15600
実施例3	セメント混和剤(3)	第1の共重合体	MPGMA(n=4)(50)	MPGMA(n=23)(10)	メタクリル酸(40)	16800
実施例4	セメント混和剤(4)	第3の共重合体	MPGMA(n=4)(80)		メタクリル酸(20)	28700
実施例5	セメント混和剤(5)	第3の共重合体	MPGMA(n=9)(80)		メタクリル酸(20)	25000

MPGMA: メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート

【0087】実施例6～8および比較例1～2

モルタル試験1

本発明のセメント混和剤(1)～(3)の重合体水溶液とポリカルボン酸系セメント分散剤(株式会社日本触媒製アクアロックFC-600、「以下PC剤1」という。)を併用した場合(実施例6～8)と、セメント混和剤(4)および(5)の重合体水溶液とPC剤1を併用した場合(比較例1～2)とでモルタルフロー値の経時変化を比較した。

【0088】試験に使用した材料およびモルタルの配合は、秩父小野田ハイフローセメント800g、カルシウムスルホアルミニネート系膨張材80g、豊浦標準砂400g、各種重合体を含む水220gである。

*

*【0089】モルタルはモルタルミキサーにより機械練りで調整し、直径55mm、高さ55mmの中空円筒にモルタルを詰める。つぎに、円筒を垂直に持ち上げた後、テーブルに広がったモルタルの直径を2方向について測定し、この平均をフロー値とした。以後、モルタルの全量を密閉容器内で所定時間静置後、上と同様の操作を繰り返し、フロー値の経時変化を測定した。結果を表2に示す。

【0090】

【表2】

	用いた混和剤	添加量 ^{a)} (wt%)	フロー値 (mm)		
			直後	30分	60分
実施例6	セメント混和剤 (1) + PC剤1	0.06±0.12	164	178	161
実施例7	セメント混和剤 (2) + PC剤1	0.06±0.12	160	163	157
実施例8	セメント混和剤 (3) + PC剤1	0.06±0.12	163	160	160
比較例1	セメント混和剤 (4) + PC剤1	0.06±0.12	160	123	115
比較例2	セメント混和剤 (5) + PC剤1	0.06±0.12	162	121	106

a) セメントに対する固形分の重量%

注) PC剤1: 第3の共重合体

【0091】表2から、本発明のセメント混和剤(1)～(3)とPC剤1とを併用した場合は、セメント混和剤(4)および(5)とPC剤1とを併用した場合のフロー値と比べて、30分後、60分後のフロー値の低下が極端に小さく、本発明のセメント混和剤が、スランブロスの低減に優れた効果を示すことがわかる。

【0092】実施例9～10および比較例3～4

モルタル試験2

本発明のセメント混和剤(1)とポリカルボン酸系セメント分散剤(メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数25個)とメタクリル酸との重量比83.4/16.4の共重合体、重量平均分子量22000、以下「PC剤2」という)を併用した場合(実施例9)と、本発明のセメント混和剤(1)とナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物(花王製マイティー150、以下「NSF」という。)を併用した場合(実施例10)およびPC剤

2およびNSFをそれぞれ単独で用いた場合(比較例3～4)とでモルタルフロー値の経時変化を比較した。

【0093】試験に使用した材料およびモルタルの配合は、秩父小野田普通ポルトランドセメント600g、豊浦標準砂600g、各種重合体を含む水210gである。

【0094】モルタルはモルタルミキサーにより機械練りで調製し、直径55mm、高さ55mmの中空円筒にモルタルを詰める。つぎに、円筒を垂直に持ち上げた後、テーブルに広がったモルタルの直径を2方向について測定し、この平均をフロー値とした。以後、モルタルの全量を密閉容器内で所定時間静置後、上と同様の操作を繰り返し、フロー値の経時変化を測定した。結果を表3に示す。

【0095】

【表3】

	用いた混和剤	添加量 ^{a)} (wt%)	フロー値 (mm)			
			直後	30分	60分	90分
実施例9	セメント混和剤 (1) + PC剤2	0.08±0.08	107	106	104	98
実施例10	セメント混和剤 (1) + NSF	0.9±0.1	104	107	107	97
比較例3	PC剤2	0.12	107	93	81	70
比較例4	NSF	0.9	103	94	90	70

a) セメントに対する固体分の重量%

注) セメント混和剤(1) : 第2の共重合体

PC剤2 : 第3の共重合体

NSF : ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド複合物

【0096】表3から、本発明のセメント混和剤(1)をポリカルボン酸系セメント分散剤やNSFに併用してみると、ポリカルボン酸系セメント分散剤やNSFを単独で使用したものよりフロー値の低減が非常に小さいことが分かる。このことより、本発明のセメント混和剤が、スランプロスの低減に優れた効果を示すことが分かる。

【0097】実施例11

セメント混和剤(6)の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水500部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80°Cまで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数4個)50部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数23個)350部、メタクリル酸100部、水150部、および連鎖移動剤として3-メルカブトプロピオン酸2.8部を混合したモノマー水溶液ならびに10%過硫酸アンモニウム水溶液40部を4時間で滴下し、滴下終了後、さらに10%過硫酸アンモニウム水溶液10部を1時間で滴下した。その後、1時間引き続いて80°Cに温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量22000の重合体水溶液からなる本発明のセメント混和剤(6)を得た。

【0098】実施例12~17

セメント混和剤(7)~(12)の製造

以下、実施例11と同様の操作を行なって本発明のセメ

ント混和剤(7)~(12)を製造した。その内容を表4にまとめて示す。

【0099】比較例5

比較セメント混和剤(1)の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水500部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80°Cまで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数4個)10部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数23個)390部、メタクリル酸100部、水150部、および連鎖移動剤として3-メルカブトプロピオン酸2.6部を混合したモノマー水溶液ならびに10%過硫酸アンモニウム水溶液40部を4時間で滴下し、滴下終了後、さらに10%過硫酸アンモニウム水溶液10部を1時間で滴下した。その後、1時間引き続いて80°Cに温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量23000の重合体水溶液からなる比較セメント混和剤(1)を得た。

【0100】比較例6~7

比較セメント混和剤(2)~(3)の製造

以下、比較例5と同様の操作を行なって比較セメント混和剤(2)~(3)を製造した。その内容を表4にまとめて示す。

【0101】

【表4】

名 称	共重合体の種類	第1のポリアルキレン グリコール(メタ) アクリレート共重合体(a)	第2のポリアルキレン グリコール(メタ) アクリレート共重合体(b)	カルボン酸系 共重合(c)	その他の共 重合(d)	分子量
実施例11 セメント 混和剤(6)	第1の共重合体 MPGMA (n=4) (10)	MPGMA (n=23) (10)	MPGMA (n=23) (10)	MPGMA (n=20)	MPGMA (n=20)	22000
実施例12 セメント 混和剤(7)	第1の共重合体 MPGMA (n=4) (20)	MPGMA (n=23) (60)	MPGMA (n=23) (60)	MPGMA (n=20)	MPGMA (n=20)	21000
実施例13 セメント 混和剤(8)	第1の共重合体 MPGMA (n=4) (30)	MPGMA (n=23) (55)	MPGMA (n=23) (55)	MPGMA (n=20)	MPGMA (n=20)	20500
実施例14 セメント 混和剤(9)	第1の共重合体 MPGMA (n=4) (20)	MPGMA (n=23) (55)	MPGMA (n=23) (55)	MPGMA (n=25)	MPGMA (n=25)	21500
実施例15 セメント 混和剤(10)	第1の共重合体 MPGMA (n=4) (30)	MPGMA (n=23) (45)	MPGMA (n=23) (45)	MPGMA (n=25)	MPGMA (n=25)	22000
実施例16 セメント 混和剤(11)	第1の共重合体 MPGMA (n=4) (10)	MPGMA (n=23) (65)	MPGMA (n=23) (65)	MPGMA (n=20)	MPGMA (n=20)	24000
実施例17 セメント 混和剤(12)	第1の共重合体 MPGMA (n=4) (10)	MPGMA (n=23) (60)	MPGMA (n=23) (60)	MPGMA (n=20)	MPGMA (n=20)	21000
比較例5 比較セメント 混和剤(1)	—	MPGMA (n=4) (2)	MPGMA (n=23) (18)	MPGMA (n=20)	MPGMA (n=20)	23000
比較例6 比較セメント 混和剤(2)	第3の共重合体 MPGMA (n=1) (2)	MPGMA (n=23) (80)	MPGMA (n=23) (80)	MPGMA (n=20)	MPGMA (n=20)	22800
比較例7 比較セメント 混和剤(3)	—	MPGMA (n=4) (20)	MPGMA (n=15) (6)	MPGMA (n=20)	MPGMA (n=20)	48000

MPGMA：メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート

MAA：メタクリル酸

EMA：エチルメタクリレート

【0102】実施例18～24および比較例8～10
モルタル試験3

表4に示した本発明のセメント混和剤(6)～(12)（実施例18～24）ならびに比較のために比較セメント混和剤(1)～(3)（比較例8～10）をそれぞれ添加したモルタルフロー値の経時変化を測定した。

【0103】試験に使用した材料およびモルタル配合は、秩父小野田ハイフローセメント800g、豊浦標準砂400g、本発明のあるいは比較セメント分散剤を含む水200gである。

【0104】モルタルはモルタルミキサーにより機械練

りで調製し、直径55mm、高さ55mmの中空円筒にモルタルを詰める。つぎに、円筒を垂直に持ち上げた後、テーブルに広がったモルタルの直径を2方向について測定し、この平均をフロー値とした。以後、モルタルの全量を密閉容器内で所定時間静置後、上と同様の操作を繰り返し、フロー値の経時変化を測定した。結果を表5に示す。

【0105】
【表5】

	セメント混和剤の名称	添加量 ^{a)} (wt%)	フロー値(mm)		
			直後	30分	60分
実施例18	セメント混和剤(6)	0.05	144	143	135
実施例19	セメント混和剤(7)	0.22	145	157	160
実施例20	セメント混和剤(8)	0.28	138	163	156
実施例21	セメント混和剤(9)	0.16	150	166	174
実施例22	セメント混和剤(10)	0.2	154	160	156
実施例23	セメント混和剤(11)	0.2	142	146	140
実施例24	セメント混和剤(12)	0.16	150	165	174
比較例8	比較セメント混和剤(1)	0.15	140	122	100
比較例9	比較セメント混和剤(2)	0.15	142	121	102
比較例10	比較セメント混和剤(3)	0.18	140	112	91

a) セメントに対する固形分の質量%

【0106】実施例25～31および比較例11～12

コンクリート試験

セメントとして普通ポルトランドセメント（秩父小野田セメント：比重：3.16）、細骨材として大井川水系産陸砂（比重2.62、FM2.71）、粗骨材として青梅産硬質砂岩碎石（比重2.64、MS20mm）を用いた。

【0107】セメント分散剤としては、本発明のセメント混和剤(6)～(12)（実施例25～31）および比較セメント混和剤(1)～(2)（比較例11～1

2) を用いた。また、空気量は市販の消泡剤を用いて調*

*整を行なった。

【0108】コンクリートの配合条件は、単位セメント量660kg/m³の単位水量165kg/m³および細骨材率40.3%である。

【0109】上記の条件下に、コンクリートを製造し、スランプ、空気量の測定はすべて日本工業規格（JIS A 1101、1128）に準拠して行なった。これらの結果を表6に示す。

【0110】

【表6】

	セメント混和剤の名称	添加量 ^{a)} (wt%)	スランプフロー値(mm)/空気量(%)		
			直後	30分	60分
実施例25	セメント混和剤(6)	0.21	655(L.2)	658(L.2)	603(L.1)
実施例26	セメント混和剤(7)	0.25	650(L.5)	652(L.4)	628(L.4)
実施例27	セメント混和剤(8)	0.48	625(L.3)	680(L.3)	733(L.2)
実施例28	セメント混和剤(9)	0.22	580(L.3)	525(L.3)	500(L.3)
実施例29	セメント混和剤(10)	0.325	730(L.0)	718(L.0)	705(L.0)
実施例30	セメント混和剤(11)	0.2	605(L.1)	578(L.1)	530(L.0)
実施例31	セメント混和剤(12)	0.22	620(L.2)	610(L.1)	600(L.0)
比較例11	比較セメント混和剤(1)	0.19	605(L.0)	520(L.1)	448(L.0)
比較例12	比較セメント混和剤(2)	0.2	610(L.2)	532(L.1)	450(L.0)

a) セメントに対する固形分の質量%

【0111】表5および表6から、本発明のセメント混和剤添加のモルタルおよびコンクリートは、30分後、60分後でもフロー値の低下が顕著に抑えられており、

スランプの低減に優れた効果を示すことが分かる。

【0112】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によるセメン

ト混和剤は、高い減水率およびスランプ保持性に優れ、
該セメント混和剤を配合したセメント組成物は、高いフ
ロー値を示す。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-286645
 (43)Date of publication of application : 04.11.1997

(51)Int.CI. C04B 24/26
 // C04B103:40

(21)Application number : 09-039239 (22)Date of filing : 24.02.1997	(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD (72)Inventor : HIRATA TAKESHI YUASA TSUTOMU UNO TORU NAGARE KOICHIRO TAWARA HIDEYUKI
---	--

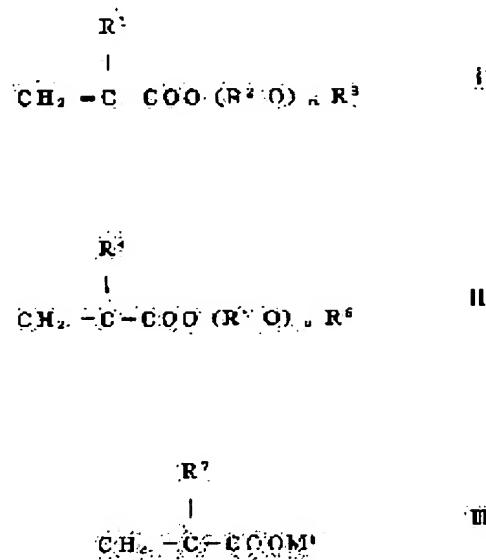
(30)Priority
 Priority number : 08 34951 Priority date : 22.02.1996 Priority country : JP

(54) CEMENT ADMIXTURE AND CEMENT COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve slump retentivity by incorporating two kinds of specified polyethylene glycol (meth)acrylates and a carboxylic acid polymer (salt).

SOLUTION: Five to 90wt.% polyethylene glycol (meth)acrylate represented by formula I (where R1 is H or methyl, R2O is oxymethylene, R3 is H or 1-22C alkyl and (m) is 1-97 as the average mol number of added R2O) and 5-90wt.% polyethylene glycol (meth)acrylate represented by formula II (where R4 is R1, R5O is R2O, R6 is R3, (n) is 4-10 as the average mol number of added R5O, n ≠ m and n-m ≥ 3) are blended with a copolymer of 5-90wt.% carboxylic acid monomer represented by formula III (where R7 is R1 and M1 is H, a monovalent metallic atom, a divalent metallic atom, ammonium or an org. amine) with 0-50wt.% monomer copolymerizable with the carboxylic acid monomer or a copolymer salt obtd. by neutralizing the copolymer with an alkaline material so that the total amt. is regulated to 100wt.%.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3423853

* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

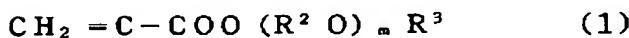
[Claim(s)]

[Claim 1] General formula (1)

[Formula 1]

R¹

|

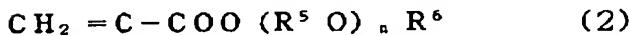


(-- however, in R1 , a hydrogen atom or a methyl group, and R2 O express an oxyethylene radical among a formula, and R3 is the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-22, and m is the number of average addition mols of an oxyethylene radical, and expresses the integer of 1-97.) -- the 1st polyethylene-glycol (meta) (acrylate a) 5-90 % of the weight shown and general formula (2)

[Formula 2]

R⁴

|



(-- however, it is the number of average addition mols of an oxyethylene radical, and in R4 , a hydrogen atom or a methyl group, and R5 O express an oxyethylene radical among a formula, and R6 is the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-22, and it is [n expresses the integer of 4-100 and] n!=m and n-m>=3.) -- the 2nd polyethylene-glycol (meta) (acrylate b) 5-90 % of the weight shown and general formula (3)

[Formula 3]

R⁷

|



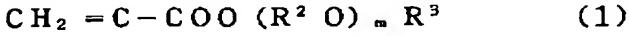
the inside of a formula and R7 -- a hydrogen atom or a methyl group, and M1 [] -- a hydrogen atom -- [however,] [] a univalent metal atom, a divalent metal atom, ammonium, or an organic amine radical is expressed. Carboxylic-acid system monomer (c) shown (Monomer d) 0-50% of the weight of others (however, the sum total of (a), (b), (c), and (d) is 100 % of the weight.) in which these 5 - 90 % of the weight and monomers, and copolymerization are possible Cement admixture excellent in the slump holdout which uses as a principal component the 1st copolymer salt (B) which neutralized further the 1st copolymer (A) and/or this copolymer (A) which were led by the ratio with the alkaline substance, and was obtained.

[Claim 2] General formula (1)

[Formula 4]

R¹

|



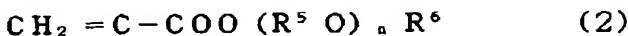
(-- however, in R1 , a hydrogen atom or a methyl group, and R2 O express an oxyethylene radical among a formula, and R3 is the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-22, and m is the number of average addition mols of an oxyethylene radical, and expresses the integer of 1-97.) -- the 1st polyethylene-glycol (meta) (acrylate a) 5-65 % of the weight shown and general formula (3)

[Formula 5]
 R^7



the inside of a formula and R7 -- a hydrogen atom or a methyl group, and M1 [] -- a hydrogen atom -- [however,] [] a univalent metal atom, a divalent metal atom, ammonium, or an organic amine radical is expressed. Carboxylic-acid system monomer (c) shown (Monomer d) 0-50% of the weight of others (however, the sum total of (a), (c), and (d) is 100 % of the weight.) in which these 35 - 95 % of the weight and monomers, and copolymerization are possible The 2nd copolymer salt (B1) which neutralized further the 2nd copolymer (A1) and/or this copolymer (A1) which were led by the ratio with the alkaline substance, and was obtained, and a general formula (2)

[Formula 6]
 R^4



(-- however, it is the number of average addition mols of an oxyethylene radical, and in R4 , a hydrogen atom or a methyl group, and R5 O express an oxyethylene radical among a formula, and R6 is the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-22, and it is [n expresses the integer of 4-100 and] n!=m and n-m>=3.) -- the 2nd polyethylene-glycol (meta) (acrylate b) 65-95 % of the weight shown and general formula (3)

[Formula 7]
 R^7



the inside of a formula and R7 -- a hydrogen atom or a methyl group, and M1 [] -- a hydrogen atom -- [however,] [] a univalent metal atom, a divalent metal atom, ammonium, or an organic amine radical is expressed. Carboxylic-acid system monomer (c) shown (Monomer d) 0-50% of the weight of others (however, the sum total of (b), (c), and (d) is 100 % of the weight.) in which these 5 - 35 % of the weight and monomers, and copolymerization are possible Cement admixture excellent in the slump holdout which uses as a principal component mixture of the 3rd copolymer salt (B-2) which neutralized further the 3rd copolymer (A2) and/or this copolymer (A2) which were led by the ratio with the alkaline substance, and was obtained.

[Claim 3] Cement admixture according to claim 2 whose weight ratios of this copolymer (salt) (A1 and/or B1) and this copolymer (salt) (A2 and/or B-2) are 1:99-99:1.

[Claim 4] General formula (1)

[Formula 8]
 R^1



(-- however, in R1 , a hydrogen atom or a methyl group, and R2 O express an oxyethylene radical among a formula, and R3 is the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-22, and m is the number of average addition mols of an oxyethylene radical, and expresses the integer of 1-97.) -- the 1st polyethylene-glycol (meta) (acrylate a) 5-65 % of the weight shown and general formula (3)

[Formula 9]
 R^7



the inside of a formula and R7 -- a hydrogen atom or a methyl group, and M1 [] -- a hydrogen atom -- [however,] [] a univalent metal atom, a divalent metal atom, ammonium, or an organic amine radical is

expressed. Carboxylic-acid system monomer (c) shown 35 - 95 % of the weight and these monomers, and monomer of others which can be copolymerized (d) (however, the sum total of (a), (c), and (d) is 100 % of the weight.) The 2nd copolymer salt which neutralized further the 2nd copolymer (A1) and/or this copolymer (A1) which were led by the ratio with the alkaline substance, and was obtained (B1), And cement admixture excellent in the slump holdout which uses as a principal component at least one sort of cement dispersing agents chosen from the group which consists of a naphthalene system cement dispersing agent, an aminosulfonic acid system cement dispersing agent, a polycarboxylic acid system cement dispersing agent, and a lignin system cement dispersing agent.

[Claim 5] Cement admixture according to claim 4 whose weight ratios of this copolymer (salt) (A1 and/or B1) and this cement dispersing agent are 1:99-99:1.

[Claim 6] The cement constituent which comes to contain the cement admixture, cement, and water of a publication in any 1 term of claims 1-5 at least.

[Claim 7] The cement constituent according to claim 6 whose weight ratios of 0.01 - 1.0 % of the weight, and water/cement this cement admixture is 0.15-0.7 to cement.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to cement admixture and a cement constituent. It is related with the cement constituent which comes to contain the slump maintenance mold cement admixture and this cement admixture which prevent in more detail that the fluidity falls with time in the so-called cement compounds, such as cement paste, mortar, and concrete.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since early degradation of the concrete structure social-problem-ized in 1981, technological innovation to the cement dispersing agent with which reducing the water content per unit volume of concrete in concrete, and raising the workability and endurance has great effect on the quality of a cement compound and the engine performance while having asked strongly has been performed briskly.

[0003] After manufacturing in the plant the fluid (henceforth a "slump") low freshly mixed concrete which added the AE agent or the AE water-reducing agent and carrying it to a placing site by the ready-mixed-concrete vehicle as conventional technique, this was made to add and fluidize a plasticizer and the fluidization method of construction which raises a slump to a predetermined value was taken. However, there were many problems, such as a remarkable fall of the whereabouts of the responsibility for the environmental problem of the noise and exhaust gas which occur in case a plasticizer is added to concrete and stirring mixing is carried out by the ready-mixed-concrete vehicle, and the quality of the obtained superplasticized concrete, and the slump of superplasticized concrete with the passage of time, in this method of construction.

[0004] Then, the so-called development of the high-performance AE water-reducing agent which can be added in a ready-mixed-concrete plant is energetically performed by each admixture manufacturer, and current, the naphthalene system, the aminosulfonic acid system, the polycarboxylic acid system, etc. are marketed. Although it had the description which was [which it is referred to as that a polycarboxylic acid system high-performance AE water-reducing agent can obtain the highest water reducing rate] excellent in this, there was a technical problem that stopping slump loss may fully be unable to be finished under the severe service condition of conveying the obtained freshly mixed concrete to a remote place at summer as well as other high-performance AE water-reducing agents.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is to offer the cement constituent which comes to blend cement admixture and this cement admixture excellent in slump holdout.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose is attained by following the (1) - (7).

[0007] (1) General formula (1)

[0008]

[Formula 10]

R¹

|



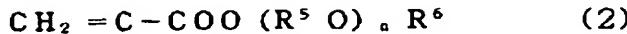
[0009] (-- however, in R1 , a hydrogen atom or a methyl group, and R2 O express an oxyethylene radical among a formula, and R3 is the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-22, and m is the number of average addition mols of an oxyethylene radical, and expresses the integer of 1-97.) -- the 1st polyethylene-glycol (meta) (acrylate a) 5-90 % of the weight shown and general formula (2)

[0010]

[Formula 11]

 R^4

|



[0011] (-- however, it is the number of average addition mols of an oxyethylene radical, and in R^4 , a hydrogen atom or a methyl group, and $R^5 O$ express an oxyethylene radical among a formula, and R^6 is the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-22, and it is [n expresses the integer of 4-100 and] $n! = m$ and $n-m >= 3$.) -- the 2nd polyethylene-glycol (meta) (acrylate b) 5-90 % of the weight shown and general formula (3)

[0012]

[Formula 12]

 R^7

|



[0013] the inside of a formula and R^7 -- a hydrogen atom or a methyl group, and M^1 [] -- a hydrogen atom -- [however,] [] a univalent metal atom, a divalent metal atom, ammonium, or an organic amine radical is expressed. Carboxylic-acid system monomer (c) shown (Monomer d) 0-50% of the weight of others (however, the sum total of (a), (b), (c), and (d) is 100 % of the weight.) in which these 5 - 90 % of the weight and monomers, and copolymerization are possible Cement admixture excellent in the slump holdout which uses as a principal component the 1st copolymer salt (B) which neutralized further the 1st copolymer (A) and/or this copolymer (A) which were led by the ratio with the alkaline substance, and was obtained.

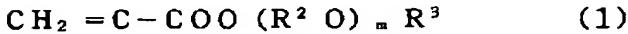
[0014] (2) General formula (1)

[0015]

[Formula 13]

 R^1

|



[0016] (-- however, in R^1 , a hydrogen atom or a methyl group, and $R^2 O$ express an oxyethylene radical among a formula, and R^3 is the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-22, and m is the number of average addition mols of an oxyethylene radical, and expresses the integer of 1-97.) -- the 1st polyethylene-glycol (meta) (acrylate a) 5-65 % of the weight shown and general formula (3)

[0017]

[Formula 14]

 R^7

|



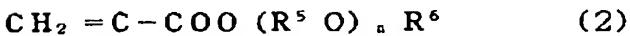
[0018] the inside of a formula and R^7 -- a hydrogen atom or a methyl group, and M^1 [] -- a hydrogen atom -- [however,] [] a univalent metal atom, a divalent metal atom, ammonium, or an organic amine radical is expressed. Carboxylic-acid system monomer (c) shown (Monomer d) 0-50% of the weight of others (however, the sum total of (a), (c), and (d) is 100 % of the weight.) in which these 35 - 95 % of the weight and monomers, and copolymerization are possible The 2nd copolymer salt (B1) which neutralized further the 2nd copolymer (A1) and/or this copolymer (A1) which were led by the ratio with the alkaline substance, and was obtained, and a general formula (2)

[0019]

[Formula 15]

 R^4

|



[0020] -- however, it is the number of average addition mols of an oxyethylene radical, and in R4 , a hydrogen atom or a methyl group, and R5 O express an oxyethylene radical among a formula, and R6 is the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-22, and it is [n expresses the integer of 4-100 and] n!=m and n-m>=3.) -- the 2nd polyethylene-glycol (meta) (acrylate b) 65-95 % of the weight shown and general formula (3)

[0021]

[Formula 16]



(3)

[0022] the inside of a formula and R7 -- a hydrogen atom or a methyl group, and M1 [] -- a hydrogen atom -- [however,] [] a univalent metal atom, a divalent metal atom, ammonium, or an organic amine radical is expressed. Carboxylic-acid system monomer (c) shown (Monomer d) 0-50% of the weight of others (however, the sum total of (b), (c), and (d) is 100 % of the weight.) in which these 5 - 35 % of the weight and monomers, and copolymerization are possible Cement admixture excellent in the slump holdout which uses as a principal component mixture of the 3rd copolymer salt (B-2) which neutralized further the 3rd copolymer (A2) and/or this copolymer (A2) which were led by the ratio with the alkaline substance, and was obtained.

[0023] (3) Cement admixture given in the above (2) whose weight ratios of this copolymer (salt) (A1 and/or B1) and this copolymer (salt) (A2 and/or B-2) are 1:99-99:1.

[0024] (4) General formula (1)

[0025]

[Formula 17]



(1)

[0026] -- however, in R1 , a hydrogen atom or a methyl group, and R2 O express an oxyethylene radical among a formula, and R3 is the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-22, and m is the number of average addition mols of an oxyethylene radical, and expresses the integer of 1-97.) -- the 1st polyethylene-glycol (meta) (acrylate a) 5-65 % of the weight shown and general formula (3)

[0027]

[Formula 18]



(3)

[0028] the inside of a formula and R7 -- a hydrogen atom or a methyl group, and M1 [] -- a hydrogen atom -- [however,] [] a univalent metal atom, a divalent metal atom, ammonium, or an organic amine radical is expressed. Carboxylic-acid system monomer (c) shown 35 - 95 % of the weight and these monomers, and monomer of others which can be copolymerized (d) (however, the sum total of (a), (c), and (d) is 100 % of the weight.) The 2nd copolymer salt which neutralized further the 2nd copolymer (A1) and/or this copolymer (A1) which were led by the ratio with the alkaline substance, and was obtained (B1), And cement admixture excellent in the slump holdout which uses as a principal component at least one sort of cement dispersing agents chosen from the group which consists of a naphthalene system cement dispersing agent, an aminosulfonic acid system cement dispersing agent, a polycarboxylic acid system cement dispersing agent, and a lignin system cement dispersing agent.

[0029] (5) Cement admixture given in the above (4) whose weight ratios of this copolymer (salt) (A1 and/or B1) and this cement dispersing agent are 1:99-99:1.

[0030] (6) The above (1) Cement constituent which comes to contain the cement admixture, cement, and water of any one publication of - (5) at least.

[0031] (7) A cement constituent given in the above (6) whose weight ratios of 0.01 - 1.0 % of the weight, and water/cement this cement admixture is 0.15-0.7 to cement.

[0032]

[Embodiment of the Invention] First, the 1st cement admixture by this invention uses as a principal component the 1st copolymer salt (B) which neutralized further the 1st copolymer (A) and/or this 1st copolymer (A) which are mentioned later with the alkaline substance, and was obtained.

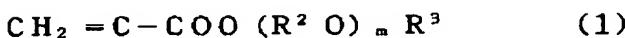
[0033] The 1st polyethylene-glycol (meta) (acrylate a) 5-90 % of the weight this 1st copolymer (A) is indicated to be by the general formula (1), The 2nd polyethylene-glycol (meta) (acrylate b) 5-90 % of the weight preferably shown by the general formula (2) ten to 65% of the weight still more preferably five to 70% of the weight, Still more preferably ten to 90% of the weight preferably 20 - 70 % of the weight, The carboxylic-acid system (monomer c) 5-90 % of the weight shown by the general formula (3), desirable -- 5 - 40 % of the weight, and (Monomer d) 0-50% of the weight of still more desirable others in which these 8 - 30 % of the weight and monomers, and copolymerization are possible -- desirable -- 0 - 30 % of the weight (however, the sum total of (a), (b), (c), and (d) is 100 % of the weight.) It is led by the ratio. moreover -- this -- the 1st copolymer salt (B) is obtained by neutralizing this 1st copolymer (A) with an alkaline substance further.

[0034] General formula (1)

[0035]

[Formula 19]
R¹

|



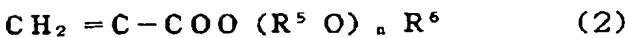
[0036] this general formula (1) -- setting -- R1 A hydrogen atom or a methyl group, and R2 O -- an oxyethylene radical -- expressing -- R3 a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-22 -- desirable -- the alkyl group of 1-15 -- it is -- moreover, m -- the number of average addition mols of an oxyethylene radical -- it is -- 1-97 -- the integer of 1-10 is expressed preferably.

[0037] General formula (2)

[0038]

[Formula 20]
R⁴

|



[0039] this general formula (2) -- setting -- R4 A hydrogen atom or a methyl group, and R5 O -- an oxyethylene radical -- expressing -- R6 a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-22 -- desirable -- the alkyl group of 1-15 -- it is -- moreover, n -- the number of average addition mols of an oxyethylene radical -- it is -- 4-100 -- desirable -- the integer of 11-100 -- expressing -- n!=m and n-m>=3 -- it is n-m>=5 preferably.

[0040] General formula (3)

[0041]

[Formula 21]
R⁷

|



[0042] It sets to this general formula (3), and is R7. A hydrogen atom or a methyl group, M1 A hydrogen atom, a univalent metal atom, a divalent metal atom, ammonium, or an organic amine radical is expressed.

[0043] The 2nd copolymer salt which the 2nd cement admixture by this invention neutralized further the 2nd copolymer (A1) and/or this 2nd copolymer (A1) which are mentioned later with the alkaline substance, and was obtained (B1), Let mixture with the 3rd copolymer salt (B-2) which neutralized further the 3rd copolymer (A2) and/or this 3rd copolymer (A2) which are mentioned later with the alkaline substance, and was obtained be a principal component.

[0044] The 1st polyethylene-glycol (meta) (acrylate a) 5-65 % of the weight this 2nd copolymer (A1) is indicated to be by the general formula (1), The carboxylic-acid system (monomer c) 35-95 % of the weight preferably shown by the general formula (3) five to 60% of the weight, (Monomer d) 0-50% of the weight of desirable others in which these 40 - 95 % of the weight and monomers, and copolymerization are possible -- desirable -- 0 - 30 % of the weight (however, the sum total of (a), (c), and (d) is 100 % of the weight.) It is

led by the ratio. moreover -- this -- the 2nd copolymer salt (B1) is obtained by neutralizing further this 2nd copolymer (A1) with an alkaline substance.

[0045] The 2nd polyethylene-glycol (meta) (acrylate b) 65-95 % of the weight this 3rd copolymer (A2) is indicated to be by the general formula (2), The carboxylic-acid system (monomer c) 5-35 % of the weight preferably shown by the general formula (3) 70 to 95% of the weight, (Monomer d) 0-50% of the weight of desirable others in which these 5 - 30 % of the weight and monomers, and copolymerization are possible -- desirable -- 0 - 30 % of the weight (however, the sum total of (b), (c), and (d) is 100 % of the weight.) It is led by the ratio. moreover -- this -- the 3rd copolymer salt (B-2) is obtained by neutralizing further this 3rd copolymer (A2) with an alkaline substance.

[0046] the weight ratio with this 2nd copolymer (A1), a copolymer salt (B1) and this 3rd copolymer (A2), and/or a copolymer salt (B-2) -- 1:99-99:1 -- it is 3:97-97:3 preferably.

[0047] The 3rd cement admixture by this invention uses as a principal component the 2nd copolymer salt (B1) which neutralized further said the 2nd copolymer (A1) and/or this copolymer (A1) with the alkaline substance, and was obtained, and at least one sort of cement dispersing agents chosen from the group which consists of a naphthalene system cement dispersing agent, an aminosulfonic acid system cement dispersing agent, and a polycarboxylic acid system cement dispersing agent.

[0048] the weight ratio of this 2nd copolymer (A1) and/or a copolymer salt (B1), and this cement dispersing agent -- 1:99-99:1 -- it is 3:97-97:3 preferably.

[0049] As the polyethylene-glycol (meta) acrylate (a) expressed with the general formula (1) used by this invention, and (b), there are short chain polyethylene-glycol (meta) acrylate and long-chain polyethylene-glycol (meta) acrylate.

[0050] As short chain polyethylene-glycol (meta) acrylate, there is oxyethylene (Pori) glycol monochrome (meta) acrylic ester, such as hydroxyethyl (meta) acrylate, polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, methoxy (Pori) ethylene glycol monochrome (meta) acrylate, and ethoxy (Pori) ethylene glycol monochrome (meta) acrylate, for example. As for polyethylene-glycol (meta) acrylate (a), it is important for the short chain polyethylene glycol of the side chain to have hydrophobicity. therefore -- as polyethylene-glycol (meta) acrylate (a) -- average addition mol several m -- 1-97 -- the ethylene glycol (Pori (alkoxy)) (meta) acrylate of 1-10 is preferably desirable.

[0051] The long-chain polyethylene-glycol system monomer (b) used by this invention is shown by said general formula, and has polyoxy-ethylene-glycol monochrome (meta) acrylic ester, such as polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, methoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, and ethoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate. In order to obtain high water reducing nature, it is important to distribute a cement particle by the steric repulsion and the hydrophilic property with a polyethylene-glycol chain of polyethylene-glycol (meta) acrylate (b) with 4-100 average addition mols. (Alkoxy) average addition mol several n of the ethylene glycol chain of polyethylene-glycol (meta) acrylate (b) -- 4-100 -- it is 11-100 preferably.

[0052] A carboxylic-acid system monomer (c) is shown by said general formula (3). As an example of a monomer (c), the univalent metal salt of an acrylic acid, methacrylic acids, and these acids, a divalent metal salt, ammonium salt, and an organic amine salt can be mentioned, and these one sort or two sorts or more can be used.

[0053] A monomer (d) is a monomer in which a monomer (a), (b) and (c), and copolymerization are possible. As an example of a monomer (d), a maleic acid, a fumaric acid, a citraconic acid, dicarboxylic acid, such as mesaconic acid and an itaconic acid, and HO(R8 O) p R9 (However, R8 O expresses one sort or two sorts or more of mixture of the oxyethylene radical of the carbon atomic numbers 2-4.) even if it has added in the shape of a block in the case of two or more sorts -- the shape of random -- adding -- *** -- p -- the number of average addition mols of an oxyethylene radical -- it is -- the integer of 1 to 100 -- expressing -- R9 The alkyl group of hydrogen or the carbon atomic numbers 1-22 is expressed. Monoester or diester with the alcohol expressed; (meta) Acrylamide, Partial saturation amides, such as acrylic alkylamide; Vinyl acetate, (Meta) Vinyl ester, such as propionic-acid vinyl; A vinyl sulfonic acid, an allyl compound (meta) sulfonic acid, Sulfoethyl (meta) acrylate, isobutane sulfonic-acid (meta) acrylamide, Partial saturation sulfonic acids and those univalent metal salts, such as a styrene sulfonic acid, Aromatic series vinyl, such as a divalent metal salt, an ARUMONIUMU salt, organic amine salts; styrene, and alpha methyl styrene; Ester [of phenyl group content alcohol, such as fatty alcohol of the carbon atomic numbers 1-18 or benzyl alcohol, and an acrylic acid (meta)]; etc. is mentioned. These one sort or two sorts or more can be used.

[0054] A monomer (d) will be used by said specific ratio, and the 1st copolymer (A) will be led, if it (c) c [a monomer (a), (b), and] Reaches and requires. Namely, the blending ratio of coal of a monomer (a), (b), and

(c) For a monomer (a), 5 - 90 % of the weight and a monomer (b) are [5 - 90 % of the weight and a monomer (c)] 5 - 90% of the weight of range. A monomer (b) five to 70% of the weight preferably 10 - 90 % of the weight, [a monomer (a)] A monomer (c) is 5 - 40% of the weight of the range. A monomer (a) still more preferably 10 - 65 % of the weight, A monomer (b) is 20 - 70 % of the weight, a monomer (c) is 8 - 30% of the weight of the range, and the blending ratio of coal of these monomers and the monomer (d) which can be copolymerized is 30 or less % of the weight preferably 50 or less % of the weight. If it separates from the range of this ratio, the cement dispersing agent of the outstanding engine performance made into the purpose will not be obtained.

[0055] What is necessary is just to carry out copolymerization of said monomer component using a polymerization initiator, in order to obtain a copolymer (A). Copolymerization can be performed by approaches, such as a polymerization in the inside of a solvent, and a bulk polymerization.

[0056] A batch process or continuous system can also perform the polymerization in the inside of a solvent, and ketone compound [, such as ester compound; acetones, such as aromatic series, such as lower alcohol; benzene, such as water; methyl alcohol, ethyl alcohol, and isopropyl alcohol, toluene, a xylene, a cyclohexane, and n-hexane, or aliphatic hydrocarbon; ethyl acetate, and a methyl ethyl ketone,]; etc. is mentioned as a solvent used in that case. It is desirable to use at least one sort chosen from the group which consists of lower alcohol of water and the carbon atomic numbers 1-4 from the facilities at the time of the solubility of a raw material monomer and the copolymer (A) obtained and use of this copolymer (A). In that case, methyl alcohol, ethyl alcohol, especially isopropyl alcohol, etc. are effective also in the lower alcohol of the carbon atomic numbers 1-4.

[0057] When performing a polymerization in a water medium, water-soluble polymerization initiators, such as persulfate of ammonium or alkali metal or a hydrogen peroxide, are used as a polymerization initiator. Under the present circumstances, accelerators, such as a sodium hydrogensulfite and Mohr's salt, can also be used together. Moreover, aromatics azo-compound [, such as hydro peroxide; azobisisobutyronitril,], such as peroxide; cumene hydro peroxide, such as benzoyl peroxide and lauroyl peroxide, etc. are used for the polymerization which uses lower alcohol, aromatic hydrocarbon, aliphatic hydrocarbon, an ester compound, or a ketone compound as a solvent as a polymerization initiator. Under the present circumstances, accelerators, such as an amine compound, can also be used together. Furthermore, when using a water-lower alcohol partially aromatic solvent, it can choose suitably from the combination of the above-mentioned various polymerization initiators or a polymerization initiator, and an accelerator, and can use. Although polymerization temperature is suitably defined by the solvent and polymerization initiator to be used, it is usually performed within the limits of 0-120 degrees C.

[0058] A bulk polymerization is performed in a 50-200-degree C temperature requirement, using aliphatic series azo compounds [, such as hydro peroxide; azobisisobutyronitril,], such as peroxide; cumene hydro peroxide, such as benzoyl peroxide and lauroyl peroxide, etc. as a polymerization initiator.

[0059] Moreover, a thiol system chain transfer agent can also be used together for molecular-weight accommodation of the copolymer (A) obtained. In this case, the thiol system chain transfer agent used General formula HS-R10- Eg (however, the inside R10 of a formula expresses the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-2) E -OH and -COOM2 -COOR11 or -SO3 M2 set -- expressing -- M2 Hydrogen, univalent metal, a divalent metal, ammonium, or an organic amine radical is expressed, R11 expresses the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-10, and g expresses the integer of 1-2. It is expressed. For example, mercaptoethanol, thioglycerol, Thioglycolic acid, 2-mercaptopropionic acid, 3-mercaptopropionic acid, thiomalic acid, thioglycolic acid octyl, 3-mercaptopropionic acid octyl, etc. are mentioned, and these one sort or two sorts or more can be used.

[0060] Thus, although the obtained copolymer (A) is used as a principal component of a cement dispersing agent even when it remains as it is, the copolymer salt (B) further neutralized and obtained with an alkaline substance may be used for it as a principal component of a cement dispersing agent if needed. As such an alkaline substance, inorganic substance; ammonia; organic amines, such as a hydroxide of univalent metal and a divalent metal, a chloride, and a carbon salt, etc. are mentioned as a desirable thing.

[0061] the 2nd copolymer (A1) -- a monomer (a) and (c) -- and if it requires, a monomer (d) will be used by said specific ratio, and it will be led. That is, monomers (a) are [5 - 65 % of the weight and a monomer (c)] 35 - 95% of the weight of range, preferably, a monomer (a) is 5 - 60 % of the weight, the monomer (c) of the blending ratio of coal of a monomer (a) and (c) ** is 40 - 95% of the weight of the range, and the blending ratio of coal of these monomers and the monomer (d) which can be copolymerized is 30 or less % of the weight preferably 50 or less % of the weight. If it separates from the range of this ratio, the cement dispersing agent of the outstanding engine performance made into the purpose will not be obtained.

[0062] the 3rd copolymer (A2) -- a monomer (b) and (c) -- and if it requires, a monomer (d) will be used by said specific ratio, and it will be led. That is, monomers (b) are [65 - 95 % of the weight and a monomer (c)] 5 - 35% of the weight of range, preferably, a monomer (b) is 70 - 95 % of the weight, the monomer (c) of the blending ratio of coal of a monomer (b) and (c) is 5 - 30% of the weight of the range, and the blending ratio of coal of these monomers and the monomer (d) which can be copolymerized is 30 or less % of the weight preferably 50 or less % of the weight. If it separates from the range of this ratio, the cement dispersing agent of the outstanding engine performance made into the purpose will not be obtained.

[0063] the 2nd and 3rd copolymers (A1) of the above -- and (A2) -- and it is adjusted by the same approach as the 2nd and 3rd copolymer salts (B1), the 1st copolymer (A), and the 1st copolymer salt (B).

[0064] Moreover, especially as weight average molecular weight of (the copolymer (A) used as cement admixture of this invention, (A1) and/or (A2) a copolymer salt (B) and (B1), B-2 []], it is desirable 500-500,000, and to consider as the range of 5,000-300,000. [] Weight average molecular weight is not desirable at less than 500 in order for the water reducing engine performance of a cement dispersing agent to fall. On the other hand, it is not desirable in order for the water reducing engine performance of a cement dispersing agent and slump loss prevention ability to fall in the molecular weight exceeding 500,000.

[0065] Each independent or mixture of these can be used for the 1st copolymer (A) and/or copolymer salt (B) as a cement dispersing agent as it is. Moreover, in case this copolymer (A) and/or a copolymer salt (B) are used as a principal component and it is used combining other well-known cement admixture, as such well-known cement admixture, the conventional cement dispersing agent, an air entraining agent, a cement wetting agent, an expansive additive, a waterproofing agent, a retarder, an accelerating agent, the water soluble polymer matter, a thickener, a flocculant, a drying shrinkage reduction agent, an improver on the strength, a hardening accelerator, a defoaming agent, etc. are mentioned, and the thing of them can be carried out, for example.

[0066] Moreover, the 2nd copolymer (A1) and/or copolymer salt (B1) can be used combining the 3rd copolymer (A2) and/or a copolymer salt (B-2).

[0067] Furthermore, the 2nd copolymer (A1) and/or copolymer salt (B1) can also be used combining a cement dispersing agent with well-known naphthalene system cement dispersing agent, aminosulfonic acid system cement dispersing agent, polycarboxylic acid system cement dispersing agent, lignin system cement dispersing agent, etc.

[0068] The cement admixture of this invention can be used for charges of water hardwood other than cement, such as hydraulic cement, such as Portland cement, belite quantity content cement, alumina cement, and various blended cement, or gypsum fibrosum, etc.

[0069] The cement admixture used in this invention demonstrates the effectiveness which was excellent also in little addition as compared with the conventional cement admixture. For example, what is necessary is just to add the amount of the ratio which becomes 0.02 - 0.5% preferably 0.01 to 1.0% of cement weight in the case of ******, in using it for mortar, concrete, etc. using hydraulic cement. Many of various kinds of desirable effectiveness, such as achievement of a high water reducing rate, improvement in the slump loss prevention engine performance, reduction of water content per unit volume of concrete, strong increase, and improvement in endurance, is brought about by this addition. Even if less than 0.01% of an addition is efficiently insufficient and it uses the large quantity conversely exceeding 1.0%, the effectiveness serves as leveling off on parenchyma, and becomes disadvantageous also from the field of economical efficiency.

[0070] the cement constituent of this invention -- this -- cement constituent 1m3 per -- although it exacts to the amount of the cement used, and water content per unit volume of concrete and there is no limit -- water content per unit volume of concrete 120 - 185 kg/m3, and water / cement weight ratio -- =0.15-0.7 -- desirable -- water content per unit volume of concrete 120 - 175 kg/m3 water / cement weight ratio -- =0.2-0.5% is recommended.

[0071] It is C3 when the hydration rate of each cement component is generally measured. As for the rate of hydration for several minutes after irrigation, A exceeds 30% early most. Reduction of the kneading water cleft by such rapid hydration is one factor of slump loss. Moreover, a well-known cement dispersing agent is C3 with activity high in this way also in a cement component. Most dispersants added in order to stick to A most promptly are C3. It is buried in the crystal produced by the hydration reaction of A, and it is also guessed that it is the factor of slump loss to lose cement dispersion force with time. Therefore, C3 If the activity of A can be controlled, it is expected that slump loss could be reduced greatly. The copolymer of this invention is a polycarboxylic acid system copolymer which has both short polyethylene glycol and long polyethylene glycol in a side chain for example, in 1 molecule, and a short polyethylene-glycol side chain is the hydrophobicity, therefore C3. Suppressing the activity of A, a long polyethylene-glycol side chain

demonstrates a powerful water-reducing effect by the hydrophilic property and steric repulsion.

[0072] However, the cement admixture of this invention does not receive a limit at all for such a reason.

[0073] An example is given below and this invention is explained still more concretely. In addition, among an example, especially, as long as there is no notice, % shall express weight % and the section shall express the weight section.

[0074] The water 500 section was taught to the glass reaction container equipped with the manufacture thermometer, the agitator, the tap funnel, nitrogen installation tubing, and the reflux condenser of example 1 cement admixture (1), the nitrogen purge of the inside of a reaction container was carried out to the bottom of stirring, and it heated to 80 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. Next, the methoxy polyethylene-glycol-monomethacrylate (number of average addition mols of ethylene oxide four pieces) 300 section, the methacrylic-acid 200 section, the water 150 section, the monomer water solution that mixed the 3-mercaptopropionic acid 13.5 section as a chain transfer agent, and 10% ammonium persulfate water-solution 40 section was dropped in 4 hours, and the ammonium persulfate water-solution 10 section was dropped 10 more% in 1 hour after dropping termination. Then, temperature was successingly maintained at 80 degrees C for 1 hour, the polymerization reaction was completed, and the cement admixture (1) of this invention which consists of a copolymer water solution of weight average molecular weight 12300 was obtained.

[0075] An example 2 - 3 cement admixture (2), and below manufacture of (3), the same actuation as an example 1 was performed, and the cement admixture (2) of this invention and (3) were manufactured. The contents are collectively shown in Table 1.

[0076] The water 500 section was taught to the glass reaction container equipped with the manufacture thermometer, the agitator, the tap funnel, nitrogen installation tubing, and the reflux condenser of example 4 cement admixture (4), the nitrogen purge of the inside of a reaction container was carried out to the bottom of stirring, and it heated to 80 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. Next, the methoxy polyethylene-glycol-monomethacrylate (number of average addition mols of ethylene oxide four pieces) 400 section, the methacrylic-acid 100 section, the water 150 section, the monomer water solution that mixed the 3-mercaptopropionic acid 5.7 section as a chain transfer agent, and 10% ammonium persulfate water-solution 40 section was dropped in 4 hours, and the ammonium persulfate water-solution 10 section was dropped 10 more% in 1 hour after dropping termination. Then, temperature was successingly maintained at 80 degrees C for 1 hour, the polymerization reaction was completed, and the cement admixture (4) which consists of a polymer water solution of weight average molecular weight 28700 was obtained.

[0077] Below manufacture of example 5 cement admixture (5), the same actuation as an example 4 was performed, and cement admixture (5) was manufactured. The contents are collectively shown in Table 1.

[0078]

[Table 1]

	名 称	共重合体の種類	第1のポリアルキレン グリコール（メタ） アクリレート（a）	第2のポリアルキレン グリコール（メタ） アクリレート（b）	カルボン酸系 単量体（c）	分子量
実施例1	セメント 混和剤（1）	第2の 共重合体	MP GMA (n=4) (50)		メタクリル酸(40)	12300
実施例2	セメント 混和剤（2）	第2の 共重合体	MP GMA (n=4) (40)		メタクリル酸(60)	15000
実施例3	セメント 混和剤（3）	第1の 共重合体	MP GMA (n=4) (50)	MP GMA (n=23) (10)	メタクリル酸(40)	16000
実施例4	セメント 混和剤（4）	第3の 共重合体	MP GMA (n=4) (80)		メタクリル酸(20)	28700
実施例5	セメント 混和剤（5）	第3の 共重合体	MP GMA (n=9) (80)		メタクリル酸(20)	25000

MP GMA : メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート

[0079] with the case (examples 6-8) where the polymer water solution and polycarboxylic acid system cement dispersing agent (NIPPON SHOKUBAI Make -- it is called AKUA lock FC-600 and the "following PC agent 1".) of cement admixture (1) - (3) of examples 6-8 and example 1 of comparison - 2 mortar trial 1 this invention are used together Aging of a mortar flow value was compared by the case (examples 1-2 of a comparison) where cement admixture (4), and the polymer water solution and the PC agent 1 of (5) are used together.

[0080] Combination of the ingredient and mortar which were used for the trial is 220g of water containing Chichibu Onoda Cement Hyflo cement 800g, 80g of calcium sulfo aluminates system expansive additives, 400g of Togoura standard sand, and various polymers.

[0081] A mortar mixer adjusts mortar by machine mixing, and it puts mortar in a hollow cylinder with a diameter [of 55mm], and a height of 55mm. Next, after lifting a cylinder perpendicularly, the diameter of the mortar which spread on the table was measured about the 2-way, and this average was made into the flow value. Henceforth, the same actuation as a top was repeated for the whole quantity of mortar after predetermined time standing within the well-closed container, and aging of a flow value was measured. A result is shown in Table 2.

[0082]

[Table 2]

	用いた混和剤 (wt%)	添加量 ^{a)} (wt%)	フロー値 (mm)		
			直後	30分	60分
実施例6	セメント混和剤 (1) + PC剤1	0.06+0.12	164	178	161
実施例7	セメント混和剤 (2) + PC剤1	0.06+0.12	160	163	157
実施例8	セメント混和剤 (3) + PC剤1	0.06+0.12	163	160	160
比較例1	セメント混和剤 (4) + PC剤1	0.06+0.12	160	123	115
比較例2	セメント混和剤 (5) + PC剤1	0.06+0.12	162	121	106

a) セメントに対する固形分の重量%

注) PC剤1 : 第3の共重合体

[0083] Compared with the flow value at the time of using together cement admixture (4), and (5) and the PC agent 1, when cement admixture [of this invention] (1) - (3) and the PC agent 1 are used together, the fall of the flow value of 30 minutes and 60 minutes after is extremely small, and Table 2 shows that the effectiveness the cement admixture of this invention excelled [effectiveness] in reduction of slump loss is shown.

[0084] Examples 9-10 and the cement admixture (1) of example 3 of comparison - 4 mortar trial 2 this invention and a polycarboxylic acid system cement dispersing agent (the copolymer of the weight ratios 83.4/16.4 of methoxy polyethylene glycol monomethacrylate (the number of average addition mols of ethylene oxide 25 pieces), and a methacrylic acid --) weight average molecular weight 22000 and the following -- "the PC agent 2" -- saying -- the case (example 9) where it uses together, the cement admixture (1) of this invention, and a naphthalene sulfonic-acid formaldehyde condensate (it is called "NSF" Kao my tea 150 and the following.) When it used together (example 10), aging of a mortar flow value was compared by the case (examples 3-4 of a comparison) where the PC agent 2 and NSF are used independently, respectively.

[0085] Combination of the ingredient and mortar which were used for the trial is 210g of water containing 600g of Chichibu Onoda Cement ordinary portland cement, 600g of Togoura standard sand, and various polymers.

[0086] Mortar is prepared by machine mixing by the mortar mixer, and puts mortar in a hollow cylinder with a diameter [of 55mm], and a height of 55mm. Next, after lifting a cylinder perpendicularly, the diameter of the mortar which spread on the table was measured about the 2-way, and this average was made into the flow value. Henceforth, the same actuation as a top was repeated for the whole quantity of mortar after predetermined time standing within the well-closed container, and aging of a flow value was measured. A result is shown in Table 3.

[0087]

[Table 3]

	用いた混和剤	添加量 ^{a)} (w t %)	フロー値 (mm)			
			直後	30分	60分	90分
実施例9	セメント混和剤 (1) + PC剤2	0.08±0.08	107	106	104	98
実施例10	セメント混和剤 (1) + NSF	0.9±0.1	104	107	107	97
比較例3	PC剤2	0.12	107	93	81	70
比較例4	NSF	0.9	103	94	90	70

a) セメントに対する固形分の重量%

注) セメント混和剤(1) : 第2の共重合体

PC剤2 : 第3の共重合体

NSF : ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物

[0088] Table 3 shows that reduction of a flow value is very smaller than what used a polycarboxylic acid system cement dispersing agent and NSF independently, when the cement admixture (1) of this invention is used together to a polycarboxylic acid system cement dispersing agent or NSF. This shows that the cement admixture of this invention shows the effectiveness excellent in reduction of slump loss.

[0089] The water 500 section was taught to the glass reaction container equipped with the manufacture thermometer, the agitator, the tap funnel, nitrogen installation tubing, and the reflux condenser of example 11 cement admixture (6), the nitrogen purge of the inside of a reaction container was carried out to the bottom of stirring, and it heated to 80 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. Next, the methoxy polyethylene-glycol-monomethacrylate (number of average addition mols of ethylene oxide four pieces) 50 section, the methoxy polyethylene-glycol-monomethacrylate (number of average addition mols of ethylene oxide 23 pieces) 350 section, the methacrylic-acid 100 section, the water 150 section, the monomer water solution that mixed the 3-mercaptopropionic acid 2.8 section as a chain transfer agent, and 10% ammonium persulfate water-solution 40 section was dropped in 4 hours, and the ammonium persulfate water-solution 10 section was dropped 10 more% in 1 hour after dropping termination. Then, temperature was succeedingly maintained at 80 degrees C for 1 hour, the polymerization reaction was completed, and the cement admixture (6) of this invention which consists of a polymer water solution of weight average molecular weight 22000 was obtained.

[0090] An example 12 - 17 cement admixture (7) Below manufacture of - (12), the same actuation as an example 11 was performed, and cement admixture [of this invention] (7) - (12) was manufactured. The contents are collectively shown in Table 4.

[0091] The water 500 section was taught to the glass reaction container equipped with the manufacture thermometer, the agitator, the tap funnel, nitrogen installation tubing, and the reflux condenser of example of comparison 5 comparison cement admixture (1), the nitrogen purge of the inside of a reaction container was carried out to the bottom of stirring, and it heated to 80 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. Next, the methoxy polyethylene-glycol-monomethacrylate (number of average addition mols of ethylene oxide four pieces) 10 section, the methoxy polyethylene-glycol-monomethacrylate (number of average addition mols of ethylene oxide 23 pieces) 390 section, the methacrylic-acid 100 section, the water 150 section, the monomer water solution that mixed the 3-mercaptopropionic acid 2.6 section as a chain transfer agent, and 10% ammonium persulfate water-solution 40 section was dropped in 4 hours, and the ammonium persulfate water-solution 10 section was dropped 10 more% in 1 hour after dropping termination. Then, temperature was succeedingly maintained at 80 degrees C for 1 hour, the polymerization reaction was completed, and the comparison cement admixture (1) which consists of a polymer water solution of weight average molecular weight 23000 was obtained.

[0092] The example 6 of a comparison - 7 comparison cement admixture (2) Below manufacture of - (3), the same actuation as the example 5 of a comparison was performed, and comparison cement admixture (2) - (3) was manufactured. The contents are collectively shown in Table 4.

[0093]

[Table 4]

	名 称	共重合体の種類	第1のポリアルキレン グリコール(メタ) アクリレート単量体(a)	第2のポアルキレン グリコール(メタ) アクリレート単量体(b)	カルボン酸系 単量体(c)	その他の単 量体(d)	分子量
実施例11	セメント 混和剤(6)	第1の共重合体	MPGMA(n=4)(10)	MPGMA(n=23)(16)	MAA(20)		22000
実施例12	セメント 混和剤(7)	第1の共重合体	MPGMA(n=4)(20)	MPGMA(n=23)(60)	MAA(20)		21000
実施例13	セメント 混和剤(8)	第1の共重合体	MPGMA(n=4)(30)	MPGMA(n=23)(55)	MAA(20)		20500
実施例14	セメント 混和剤(9)	第1の共重合体	MPGMA(n=4)(20)	MPGMA(n=23)(55)	MAA(25)		21500
実施例15	セメント 混和剤(10)	第1の共重合体	MPGMA(n=4)(30)	MPGMA(n=23)(45)	MAA(25)		22000
実施例16	セメント 混和剤(11)	第1の共重合体	MPGMA(n=4)(10)	MPGMA(n=23)(65)	MAA(20)	EMA(5)	24000
実施例17	セメント 混和剤(12)	第1の共重合体	MPGMA(n=4)(10)	MPGMA(n=23)(60)	MAA(20)	EMA(10)	21000
比較例5	比較セメント 混和剤(1)	——	MPGMA(n=4)(2)	MPGMA(n=23)(78)	MAA(20)		23000
比較例6	比較セメント 混和剤(2)	第3の共重合体		MPGMA(n=23)(60)	MAA(20)		22800
比較例7	比較セメント 混和剤(3)	——	MPGMA(n=4)(20)	MPGMA(n=150)(6)	MAA(20)		48000

MPGMA : メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート

MAA : メタクリル酸

EMA : エチルメタクリレート

[0094] Aging of the mortar flow value which added comparison cement admixture (1) - (3) and the (examples 8-10 of a comparison), respectively for cement admixture [of this invention shown in examples 18-24 and example 8 of comparison - 10 mortar trial 3 table 4] (6) - (12) (examples 18-24) and a comparison was measured.

[0095] The ingredients and mortar combination which were used for the trial are Chichibu Onoda Cement Hyflo cement 800g, 400g of Togoura standard sand, and 200g of water which is this invention or contains a comparison cement dispersing agent.

[0096] Mortar is prepared by machine mixing by the mortar mixer, and puts mortar in a hollow cylinder with a diameter [of 55mm], and a height of 55mm. Next, after lifting a cylinder perpendicularly, the diameter of the mortar which spread on the table was measured about the 2-way, and this average was made into the flow value. Henceforth, the same actuation as a top was repeated for the whole quantity of mortar after predetermined time standing within the well-closed container, and aging of a flow value was measured. A result is shown in Table 5.

[0097]

[Table 5]

	セメント混和剤の名称	添加量 ^{a)} (wt%)	フロー値(mm)		
			直後	30分	60分
実施例18	セメント混和剤(6)	0.06	144	143	135
実施例19	セメント混和剤(7)	0.22	145	157	160
実施例20	セメント混和剤(8)	0.28	138	163	156
実施例21	セメント混和剤(9)	0.16	150	166	174
実施例22	セメント混和剤(10)	0.2	154	160	156
実施例23	セメント混和剤(11)	0.2	142	146	140
実施例24	セメント混和剤(12)	0.16	150	165	174
比較例8	比較セメント混和剤(1)	0.15	140	122	100
比較例9	比較セメント混和剤(2)	0.15	142	121	102
比較例10	比較セメント混和剤(3)	0.18	140	112	91

a) セメントに対する固形分の重量%

[0098] As examples 25-31 and the example 11 of a comparison - 12 concrete trial cement, the fluvial sand of Oh-i River system (specific gravity 2.62, FM2.71) was used as ordinary portland cement (Chichibu Onoda Cement cement: specific gravity : 3.16) and a fine aggregate, and the hard sandstone crushed stone from Ome (specific gravity 2.64, MS20mm) was used as coarse aggregate.

[0099] As a cement dispersing agent, cement admixture (6) - (12) (examples 25-31) and comparison cement admixture (1) - (2) of this invention and the (examples 11-12 of a comparison) were used. Moreover, the air content adjusted using the commercial defoaming agent.

[0100] The combination conditions of concrete are cement-content-per-unit-volume-of-concrete 660 kg/m³. Water-content-per-unit-volume-of-concrete 165 kg/m³ And it is 40.3% of fine total aggregate ratios.

[0101] Concrete was manufactured under the above-mentioned condition and measurement of a slump and an air content was altogether performed based on Japanese Industrial Standards (1101 JIS A 1128). These results are shown in Table 6.

[0102]

[Table 6]

	セメント混和剤の名称	添加量 ^{a)} (wt%)	スランプフロー値(mm) / 空気量(%)		
			直後	30分	60分
実施例25	セメント混和剤(6)	0.21	655 (1.2)	658 (1.2)	603 (1.1)
実施例26	セメント混和剤(7)	0.25	650 (1.5)	652 (1.4)	628 (1.4)
実施例27	セメント混和剤(8)	0.48	625 (1.3)	680 (1.3)	733 (1.2)
実施例28	セメント混和剤(9)	0.22	580 (1.3)	525 (1.3)	500 (1.3)
実施例29	セメント混和剤(10)	0.325	730 (1.0)	718 (0.9)	705 (0.9)
実施例30	セメント混和剤(11)	0.2	605 (1.1)	578 (1.1)	530 (1.0)
実施例31	セメント混和剤(12)	0.22	620 (1.2)	610 (1.1)	600 (1.0)
比較例11	比較セメント混和剤(1)	0.19	605 (1.0)	520 (1.1)	448 (0.9)
比較例12	比較セメント混和剤(2)	0.2	610 (1.2)	532 (1.1)	450 (1.1)

a) セメントに対する固形分の重量%

[0103] Table 5 and 6 shows that the mortar and concrete of cement admixture addition of this invention

show the effectiveness which the fall of a flow value is suppressed notably and was excellent in reduction of slump loss also after 30 minutes and 60 minutes.

[0104]

[Effect of the Invention] As stated above, the cement admixture by this invention is excellent in a high water reducing rate and slump holdout, and the cement constituent which blended this cement admixture shows a high flow value.

[Translation done.]